ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 JUILLET 1951.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE JAVILLIER.

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Henri Fehr**, Professeur honoraire à l'Université de Genève, qui assiste à la séance.

MÉCANIQUE. — *Sur la synchronisation d'un oscillateur par une force sinusoïdale indépendante de la vitesse.* Note (*) de M. **Jules Haag.**

Il n'y a pas de mouvement périodique stable, même dans le cas exceptionnel où la force synchronisante a une fréquence qui est exactement un multiple entier de la fréquence propre de l'oscillateur.

1. Dans ma Note du 6 février 1951, j'ai laissé de côté le cas où l'on a $\varepsilon = 0$, c'est-à-dire le cas où la fréquence de la force est un multiple entier de la fréquence propre. Un tel cas est en effet physiquement irréalisable d'une manière rigoureusement exacte. Un exemple de ce genre a néanmoins été envisagé tout récemment (1) par M. Minorsky, qui conclut à l'existence possible d'un mouvement périodique stable. Cette conclusion est erronée.

En effet, les points singuliers fournis par $\rho_0 = A/C$ sont des *centres* et non des nœuds ou foyers stables, car les racines de l'équation caractéristique sont $\pm iA/\sqrt{8}$. On le vérifie d'ailleurs d'une manière élémentaire en intégrant l'équation différentielle déduite du système (E). L'intégrale générale est, en supposant $\cos 2\varphi > 0$, pour fixer les idées,

$$\cos 2\varphi = \frac{K}{\rho(2\rho_0 - \rho)} \qquad (K > 0).$$

Si $K < \rho_0^2$, ρ varie entre les deux limites $\rho_0 \pm \sqrt{\rho_0^2 - K}$; φ varie entre φ_1

(*) Séance du 2 juillet 1951.

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2179.

et $-\varphi_1$, avec $\cos 2\varphi_1 = K/\rho_0^2$. La courbe est fermée et entoure le point singulier.

2. Ces conclusions subsistent dans le cas général envisagé ci-dessus. Je reprends les notations de ma Note précitée. Les fonctions associées sont $X = A\cos z$, $Y = B\sin z$, avec $z = Nx$. Les points de synchronisation sont donnés par $A = 0$, $\sin z = 0$ ou par $B = 0$, $\cos z = 0$.

Dans le deuxième cas, les racines de l'équation de stabilité ont pour produit $-AB' = -NA^2$, en utilisant l'identité $B' + B/y = NA$. On a donc un *col*.

Dans le premier cas, les racines de l'équation de stabilité sont $\pm\sqrt{BA'}$. On a un *col* ou un *centre*, suivant que BA' est > 0 ou < 0.

3. Les trajectoires associées ont pour équation générale

$$\log(\cos z) = -\int \frac{NA}{B}\,dy = -\int\left(\frac{B'}{B} + \frac{1}{y}\right)dy = -\log(By) + \log C,$$

soit

$$C = By\cos z.$$

Si l'on considère y, z, C comme des coordonnées cartésiennes rectangulaires dont l'axe des C serait vertical, cette équation représente une surface S, dont les lignes de niveau fournissent nos trajectoires associées.

Par $P(y_0, \pi/2, 0)$ passent, sur S, les deux droites $y = y_0$ et $z = \pi/2$; P est un *col*. Le plan $z = 0$ étant un plan de symétrie pour S, les courbures principales relatives au point $Q(y_0, 0, C_0)$ sont

$$\rho_1 = -B_0 y_0 \qquad \text{et} \qquad \rho_2 = (By)''_0 = (NAy)'_0 = NA'_0 y_0,$$

puisque $A_0 = 0$. La courbure totale $\rho_1\rho_2$ a le signe de $-A'_0B_0$. Si elle est négative, Q est un *col*. Si elle est positive, Q est un *sommet*; les sections horizontales voisines de Q sont des courbes fermées entourant ce point.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de la structure de l'ion persulfurique (magnétochimie et absorption infrarouge).* Note de MM. **Paul Pascal, Clément Duval, Jean Lecomte** et **Adolphe Pacault**.

La structure de l'ion persulfurique $(SO_4^-)_n$ a fait l'objet de controverses relatives à la valeur de n. Des études chimiques ou physico-chimiques ont conduit les différents auteurs à choisir :

$n = 1$ (Vezes, M. Berthelot, H. Marschall, R. Duval dans le cas particulier d'un complexe, J. Walker, E. Weitz).

$n = 2$ (Cornec et Muller, W. Ostwald, Lowercherz, G. Bredig, G. Moller).

Cette incertitude tient, pour une grande part, à l'instabilité des persulfates en solution aqueuse. Par conséquent, le nombre de persulfates accessibles à l'état de pureté étant restreint, l'étude suivante a été limitée aux persulfates de

potassium et d'ammonium solides en utilisant les méthodes magnétiques (I) et d'absorption infrarouge (II). Ces composés ont été titrés iodométriquement plusieurs fois au cours de ces expériences.

Deux techniques conduisent pour l'ion persulfurique à la structure $(SO_4^-)_n$ avec n pair.

I. On sait que la présence de n_e électrons célibataires dans un édifice atomique entraîne nécessairement un paramagnétisme de spin, le moment magnétique en magnétons de Bohr étant $\mu B = \sqrt{n_e(n_e+2)}$. Le paramagnétisme est donc lié au nombre impair d'électrons, la parité de ce nombre entraînant, le plus généralement, le diamagnétisme, sauf dans les biradicaux.

Les susceptibilités magnétiques des persulfates ont été mesurées par la méthode habituelle (Pacault, 1946).

	Susceptibilité moléculaire (¹).	Z eff.
$(SO_4K)_n$	$(52,2)_n$	$(67)_n$
$(SO_4NH_4)_n$	$(51,9)_n$	$59\,n$

Ces composés étant diamagnétiques et ayant une formule simple à nombre impair d'électrons (Z eff), il faut que n soit pair.

A partir de ces résultats expérimentaux et par application de la systématique magnétochimique, on peut calculer la susceptibilité $K_{(SO_4^-)_n} = 33,8n$.

On remarquera que cette susceptibilité apparaît très voisine de celle de l'ion sulfate $K_{SO_4^{--}} = 33,6$. Il est donc à présumer que les structures électroniques de ces deux ions sont assez voisines.

Nous avons étudié, à l'état de poudre et par la méthode habituelle, entre 7 et 16 μ environ, ces mêmes échantillons de persulfates de potassium et d'ammonium et les sulfates correspondants. Les bandes se présentent généralement comme larges et elles ne peuvent être pointées qu'avec une précision relativement faible ($\pm$ 5 cm⁻¹ par exemple). Les résultats sont les suivants en cm⁻¹ :

Sulfate de potassium..........	–	–	–	984m	1104FF	–	–	–
Sulfate d'ammonium	–	–	–	976f	1080FF	–	1404FF	–
Persulfate de K...	680m	860ff?	900aF	–	1059FF	1254FF	–	–
Persulfate d'ammonium..........	–	–	796aF	976m	1052FF	1190FF	1408FF	1130ff

(La dernière colonne se rapporte à une bande caractéristique, bien connue

(¹) Donnée au facteur — 10^{-6} près.

de NH_4.) A notre connaissance, seul le sulfate de potassium avait été étudié antérieurement également à l'état de poudre par A. M. Taylor ([2]).

Les deux sulfates possèdent ainsi une bande très forte et une faible ou moyenne, alors que les persulfates donnent lieu à des régions plus nombreuses d'absorption, en particulier à deux bandes très fortes et à une bande assez forte.

La différence de ces spectres montre que les persulfates étudiés ne contenaient pas de sulfates.

On sait que l'augmentation du nombre de bandes infrarouge peut être liée soit à une augmentation de la dissymétrie de l'édifice, soit à un couplage résultant de l'augmentation du nombre des oscillateurs en présence. Dans le premier cas il y coïncidence entre les spectres Raman et infrarouge et discordance dans le second cas.

H. Nisi ([3]) a indiqué pour le spectre Raman du persulfate d'ammonium en solution aqueuses, les raies suivantes :

216 (F), 322 (F), 557 (M), 836 (F), 971 (F), 1027 (F), 1076 (F), 1290 (m).

Pour le persulfate de sodium, aussi en solution aqueuse, L. C. Ghosh et S. K. Das ([4]) indiquent : 833 et 1082.

Ces spectres se présentent comme complètement différents de ceux des sulfates en solution aqueuse pour lesquels on trouve en moyenne :

450 (D), 610 (D), 980 (P), 1100 (D) cm^{-1} (les symboles D et P indiquent l'état de polarisation des raies Raman).

On remarque qu'aucune raie Raman des persulfates correspondant à notre domaine spectral ne coïncide avec les bandes infrarouges données précédemment. La première hypothèse d'une déformation de l'édifice est à rejeter. La formule simple des persulfates est donc exclue.

Nous rappellerons que, dans les cristaux, par exemple pour les sulfates, suivant les interprétations données par divers auteurs (J. Cabannes, Mme Couture-Mathieu, etc.) on doit considérer un couplage analogue à celui que nous proposons. Il intervient alors, non pas le motif élémentaire, mais le nombre d'ions de la maille : on observe également une augmentation du nombre de bandes par rapport à celui de l'ion isolé et, toutes les fois où ce couplage fait apparaître un centre de symétrie, une discordance entre les fréquences Raman et infrarouge.

L'étude magnétique et infrarouge qui précède conduit donc à adopter pour l'ion persulfurique et sûrement dans les persulfates de potassium et d'ammonium, une formule au moins double.

([2]) *Trans. Farad. Soc.*, 25, 1929, p. 856.
([3]) *Jap. J. Phys.*, 5, 1929, p. 49.
([4]) *J. Phys. Chem.*, 36, 1932, p. 586.

IMMUNOLOGIE. — *Immunité antistaphylococcique développée par l'anatoxine spécifique et influence des antibiotiques.* Note de MM. **Gaston Ramon, Rémy Richou** et **Claude Gerbeaux.**

En 1946, nous indiquions [1] que l'on pouvait associer l'anatoxithérapie spécifique et la pénicillino-thérapie dans le traitement des staphylococcies humaines et animales, sans que les deux médications puissent se porter un mutuel préjudice, leur mode d'action étant tout à fait différent.

Des expériences, non publiées, effectuées à l'époque, nous avaient en effet montré que l'immunité spécifique est du même degré chez les lapins immunisés au moyen de l'anatoxine staphylococcique, seule ou additionnée de pénicilline, et chez ceux recevant, simultanément à chaque injection d'anatoxine, une injection massive de pénicilline.

Au cours de nouveaux essais, nous avons étudié respectivement l'influence des injections répétées de pénicilline et de streptomycine sur l'immunité provoquée par l'anatoxine staphylococcique. Voici l'une de nos expériences :

Première série. — 6 lapins reçoivent, à 5 jours d'intervalle, 3 injections de 1, 2 et 4 cm^3 d'une anatoxine staphylococcique titrant 10 unités antigènes au centimètre cube.

Deuxième série. — 6 lapins sont immunisés dans les mêmes conditions que ceux de la première série. Ils reçoivent, en outre, chaque jour, 2 injections de chacune 50 000 unités de pénicilline, soit au total 32 injections et 1 600 000 unités de l'antibiotique.

Troisième série. — Toujours dans les mêmes conditions, 6 lapins reçoivent 3 injections d'anatoxine staphylococcique et 32 injections de chacune 5 cg de streptomycine, soit au total 1,60 g de l'antibiotique.

Tous les animaux sont saignés 7 jours après la dernière injection d'anatoxine, et l'antitoxine staphylococcique est titrée, par la méthode hémolytique, dans les mélanges des sérums de chaque série.

Le tableau ci-dessous rend compte des résultats obtenus :

Mode d'immunisation.	Titre (en unités antitoxiques internationales).
I. Anatoxine seule	+ 2-3
II. Anatoxine et pénicilline	+ 3-5
III. Anatoxine et streptomycine	+ 5-7

(1) G. Ramon, R. Richou, P. Mercier et G. Holstein, *Revue d'Immunologie*, 10, 1946, p. 71. *Voir* également : R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 13, 1949, p. 66.

On constate, à l'examen de ce tableau, que les injections répétées de pénicilline et de streptomycine ne nuisent pas à l'établissement de l'immunité antistaphylococcique, puisque l'immunité obtenue chez les lapins soumis aux injections d'antibiotiques apparaît légèrement supérieure à celle engendrée chez les animaux n'ayant reçu que les injections d'anatoxine. Nous attribuons cette légère supériorité davantage aux différences individuelles, que nous avons constatées à maintes reprises, qu'à une quelconque action des antibiotiques sur le développement de l'immunité.

Ces résultats montrent, une fois de plus, les avantages que l'on peut retirer en associant la pénicillinothérapie ou la streptomycinothérapie à l'anatoxithérapie spécifique, dans le traitement des staphylococcies de l'Homme et des animaux domestiques.

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Pouvoirs rotatoires magnétiques du néon et de l'oxyde azoteux.* Note (*) de MM. **René de Mallemann** et **François Suhner**.

1. *Néon.* — La rotation magnétique de ce gaz fut observée en 1932 ([1]), mais sa valeur, très petite, déterminait seulement l'ordre de grandeur de la constante de Verdet, la précision ne dépassant pas 20 %.

Il était donc utile de reprendre les mesures à l'aide de notre dispositif perfectionné. Le néon employé, dit « spectroscopiquement pur » provenait de la Société l'Air Liquide.

Indice (mesuré) : $n_0 = 1,0000675$ (1,0000671 d'après Cuthbertson).

Les rotations sont observées au moyen d'un analyseur Chaumont. Le résultat indiqué ci-dessous est la moyenne d'un grand nombre de lectures concordant à moins de 0°,01 près.

$$p = 2\,602 \text{ mm}; \qquad t = 14^\circ;$$
$$I = 40\text{A}; \qquad \text{D. P. M.} : Hl = 102,26.10^4 \text{ C. G. S.};$$
$$\text{Rot. double } (\lambda = 578 \text{ m}\mu) : 0^\circ,11 = 6,6 \text{ min.}$$

D'où

$$\Lambda = \frac{3,3}{102,26}\,10^{-4} = 3,23.10^{-6} \text{ min}$$

et

$$\Lambda_0^{760} = \frac{3,23 \times 1,05}{3.42}\,10^{-6} = 0,99.10^{-6} \text{ min.}$$

Ce nombre est pratiquement *identique* à celui que nous avions indiqué antérieurement ($1,1.10^{-6}$ pour la raie *verte* du mercure). On peut conclure

(*) Séance du 2 juillet 1951.

([1]) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 861.

que la valeur $\Lambda_0^{760} = 1,0.10^{-6}$ (min), pour $\lambda = 578$ mμ, est vraisemblablement exacte à moins de 5 % près.

$$\text{Dispersions : } \frac{546}{578} = 1,13^2; \qquad \frac{436}{578} = 1,82.$$

D'autre part :

$$d_0^{760} = 0,90035.10^{-3}, \qquad [\Lambda] = 1,1.10^{-3}\,(\text{min}).$$
$$[\Lambda]_M = 2,2.10^{-2}\,(\text{min}) = 0,64.10^{-5}\,(\text{rad}).$$

La rotativité *atomique* du néon vaut à peu près deux fois celle de l'hélium (la plus faible pour l'ensemble des éléments), mais l'ordre se trouve inversé pour les rotativités *spécifiques*, celle du néon (inférieure d'environ deux fois un quart à celle de He) correspondant au minimum, dans l'état actuel de nos connaissances ([2]).

2. *Oxyde azoteux.* — *a.* Ce composé avait été observé à l'état gazeux par H. Becquerel ([3]), au voisinage de la pression normale, puis par Siertsema, sous 30 atm, à 11°, et aussi dans l'état *liquide* ([4]).

Mais les résultats, ramenés aux conditions normales, diffèrent considérablement ([5]) :

$\lambda = 589$ mμ :

$$\Lambda_0^{760} = 16,9.10^{-6}\,(B), \qquad \Lambda_0^{760} = 6,46.10^{-6}\,(S).$$

Des mesures effectuées par P. Gabiano et l'un de nous ([6]), sous 2 à 3 kg, ont conduit à la valeur intermédiaire :

$\lambda = 578$ mμ :

$$\Lambda_0^{760} = 7,8.10^{-6}\,(\text{min}), \qquad [\Lambda]_M = 5,1.10^{-5}\,(\text{rad}),$$

beaucoup plus proche du nombre de Siertsema, quoique très notablement supérieure.

A titre de contrôle, les observations ont été reprises avec le nouvel appareil. Le gaz est obtenu à partir du liquide fourni par la Société française des Produits oxygénés.

Indice mesuré : $n_0 = 1,000515$ (c'est exactement le nombre indiqué par Mascart).

$p = 3022$ mm ; $t = 13°,2$;

I = 24 A ; D. P. M. : Hl = 612560 C. G. S.

Rot. double ($\lambda = 578$ mμ) : 0°,61 = 36,6 min.

([2]) On a des raisons de penser que la rotativité du *fluor* (non encore mesurée) doit être très petite.

([3]) *Ann. Chim. Phys.*, 5e série, 21, 1880, p. 365.

([4]) *Com. Lab. Leyden*, 1899-1904, nos 49, 72, 90.

([5]) La compressibilité intervient ici au premier chef, et, à défaut de données numériques pour les pressions voisines de 30 atm, Siertsema évalue la densité par des considérations « d'états correspondants ». Il semble que ce procédé de calcul l'ait conduit à une densité beaucoup trop forte et, conséquemment, à un Λ_0^{760} trop faible, comme on le verra dans la suite.

([6]) *Ann. Phys.*, 10e série, 20, 1933, p. 68.

D'où

$$\Lambda = \frac{18,3}{612560} = 2,99.10^{-5}\,(\text{min}).$$

Tenu compte de la *compressibilité* (Leduc), on calcule $d_{13,2}^{3022} = 7,63.10^{-3}$, ce qui donne

$$[\Lambda] = 3,92.10^{-3}\,(\text{min}); \qquad [\Lambda]_M = 5,02.10^{-5}\,(\text{rad}).$$

Dans les conditions *normales* : $d_0^{760} = 1,9778.10^{-3}$, d'où

$$\Lambda_0^{760} = 3,92 \times 1,9778.10^{-6} = 7,75.10^{-6},$$

en bon accord avec le nombre trouvé antérieurement.

$$\text{Dispersions :}\quad \frac{546}{578} = 1,11; \qquad \frac{436}{578} = 1,85.$$

b. Il est intéressant, d'autre part, de comparer la *rotativité* du *gaz* à celle du *liquide* ([7]).

Pour ce dernier, d'après Siertsema : $\Lambda^{589} = 0,554'.10^{-2}$, à $-92°$; tenu compte de la dispersion : $\Lambda^{578} = 0,565'.10^{-2}$, et, d'après les données actuellement disponibles : $d = 1,226$, à $-89°$; d'où

$$[\Lambda]_L = 0,467.10^{-2}; \qquad \frac{[\Lambda]_G}{[\Lambda]_L} = \frac{3,92}{4,67} = 0,84.$$

Ce rapport correspondrait à l'indice 1, 32 (liquide). Il ne semble pas que l'indice de N_2O ait été mesuré à basse température, mais, d'après Bleekrode, $n = 1,194$, à 15°, et, d'après Villard, $d_{15°} = 0,82$. En admettant la constance de la réfractivité, on calculerait $n = 1,30$, environ, à $-92°$.

En somme, *l'invariance de la rotativité dans le changement d'état paraît très sensiblement vérifiée;* on peut admettre pour $\lambda = 578\,m\mu$: $[\Omega]_M = 5,05.10^{-5}$ (rad).

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que le Tome 227 (Juillet-Décembre 1948) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

M. **Waclaw Sierpinski** adresse à l'Académie son Ouvrage : *Algèbre des ensembles*, qui constitue le Tome XXIII des *Monografie matematyczne*.

([7]) Siertsema avait comparé les rotations spécifiques du gaz et du liquide, pour lesquelles il calcule le rapport 0,64, valeur beaucoup trop faible en raison de l'inexactitude des nombres pris pour les densités.

M. **Gottlieb Flückiger** fait hommage d'une brochure : *Le problème de la vaccination antirabique chez le Chien.*

DÉSIGNATIONS.

MM. **Charles Jacob**, **Charles Mauguin**, **Emmanuel de Margerie**, **Albert Michel-Lévy**, **Paul Fallot**, Membres de l'Académie, **Théodore Monod**, Correspondant, sont désignés pour représenter l'Académie à la XIXe Session du Congrès géologique international, qui se tiendra à Alger, du 8 au 15 septembre 1952.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire d'Entomologie, vacante au Muséum national d'histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Lucien Chopard* obtient 31 suffrages, contre 20 à M. *Lucien Berland.*

Pour la seconde ligne, M. *Lucien Berland* obtient 44 suffrages. Il y a 1 bulletin blanc et 2 bulletins nuls.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne................. M. **Lucien Chopard.**

En seconde ligne.................. M. **Lucien Berland.**

PLIS CACHETÉS.

M. **Louis Dunoyer** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 20 juillet 1936 et enregistré sous le n° 11 189.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée : *Observations relatives à la métallisation des surfaces par évaporation dans le vide.*

(Renvoi à la Section de Physique générale.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs pour l'an* 1952, publiée par le Bureau des Longitudes.

2° Ray Society. *The British Mysidacea*, by W. M. TATTERSALL and OLIVE S. TATTERSALL.

3° *Veröffentlichungen des Deutschen Aktuarvereins*, n° 1.

4° Union internationale des Sciences biologiques. Série A (Générale), n° 10. Xe Assemblée générale. Stockholm, juillet 1950.

Il signale également un Ouvrage polycopié :

THOMAS J. J. SEE. *Wave-Theory ! Discovery of the cause of gravitation.* Book XI. Part I, 1951.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une inégalité concernant la croissance des fonctions harmoniques à plusieurs variables.* Note de M. **ALEXANDRE DINGHAS**, présentée par M. Paul Montel.

Dans une Note précédente [1] j'ai démontré par une méthode différentielle inaugurée par Carleman, le théorème suivant :

Soient U(P) *une fonction harmonique* (*ou sous-harmonique différentiable*) *du point* $P(x_1, \ldots, x_n)$ *d'un espace euclidien* E_n *et* G *un domaine ayant comme frontière une multiplicité* F_{n-1} *contenant le point* $P_0 = 0$ *et séparant* E_n.

Désignons par S_r l'intersection de G avec la sphère $x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_n^2 = r^2$, et par s_r sa réduction sur la sphère unité S, $\xi_1^2 + \ldots + \xi_n^2 = 1$, par une projection centrale faite à partir du point P_0. Si U vérifie au voisinage de tout point frontière Q à distance finie l'inégalité $\overline{\lim}_{P \to Q} U(P) \leqq 0$ et est positif au moins en un point de G, on aura

$$m(r)r^{n-2} \geqq C_0 \int_{r_0}^{r} x^{n-3} e^{2\varphi(x)}\, dx + C_1 \qquad (C_0 > 0), \tag{1}$$

$m(r)$ étant définie par l'équation

$$m(r) = \int_{S_r} \overset{+}{U}{}^2\, d\omega, \tag{2}$$

où $d\omega$ est l'élément de surface de S.

Quant à $\varphi(r)$, on aura

$$2\varphi(r) = \int_{r_0}^{r} \frac{a(x)}{x}\, dx. \tag{3}$$

avec $a(r) = \sqrt{4\lambda^2(r) + (n-2)^2} - (n-2)$, $\lambda(r)$ étant le minimum de

$$\int_{s_r} \nabla u\, d\omega : \int_{s_r} u^2\, d\omega, \tag{4}$$

---

[1] *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1394.

pris pour toutes les fonctions différentiables u s'annulant sur la frontière de s_r. Maintenant on peut démontrer par la symétrisation de Steiner que j'ai fondée dans un travail antérieur ([2]), que $\lambda(r)$ est au moins égale au minimum de l'expression (4) prise pour une sphère géodésique g sur S ayant le même volume que s_r (Problème Rayleigh sur S). En appelant alors $\rho[\rho=\rho(r)]$ le rayon sphérique de g et considérant l'équation

$$\Delta u+\alpha(\alpha+n-2)\,u=0 \qquad [\alpha=\alpha(r)]$$

qui donne la fonction minimisante pour g, on voit que $\rho(r)$ est égal à $2\alpha(r)$ et, en conséquence, on a

$$\varphi(r)=\int_{r_0}^{r}\frac{\alpha(x)}{x}\,dx,$$

où α est la plus petite valeur positive de ν pour laquelle on a

$$\mathrm{F}\left(\nu+n-2,\,-\nu\,;\,\frac{n-1}{2}\,;\,\sin^2\frac{\rho}{2}\right)=0. \tag{5}$$

Je reviendrai dans un travail prochain sur cette question et sur la détermination effective de α par l'équation (5), ainsi que sur la limitation de la croissance d'une fonction harmonique (ou sous-harmonique différentiable) par m, en supposant, d'après M. Denjoy, qu'il existe au moins m domaines d'une nature analogue à celle de G.

ÉLASTICITÉ PLANE. — *Sur l'expression au moyen de deux fonctions de variable complexe des déplacements dans un prisme à connexion multiple où règnent des tensions résiduelles*. Note (*) de M. **François Teissier du Cros**, présentée par M. Joseph Pérès.

On sait que ([1]) la déformation plane (parallèle au plan xOy) d'un corps élastique non soumis à des forces massiques, dépend de *deux fonctions analytiques* de $z=x+iy$. Love a donné les expressions correspondantes des coordonnées u et v du déplacement pour un corps dont la section est à *connexion simple*. Le cas de la contrainte à deux dimensions est résolu par les formules de M. Timoshenko ([2]) (où y joue un rôle spécial)

$$\left\{\begin{aligned} u&=\frac{1}{2}\Phi(x,y)-\frac{1}{4}(1+\eta)\,y\psi(x,y)+\psi_1(x,y),\\ v&=\frac{1}{4}(1-\eta)\Psi(x,y)-\frac{1}{4}(1+\eta)\,y\varphi(x,y)+\varphi_1(x,y)\end{aligned}\right. \tag{1}$$

([2]) *Einfacher Beweis der isoperimetrischen Eigenschaft der Kugel im Riemannschen Räumen konstanter Krümmung* (*Mathem. Nachr.*, 2, 1949, p. 148-162).

(*) Séance du 2 juillet 1951.

([1]) Love, *Mathem. Theory of Elasticity*, 1892, chap. XII et 1927, chap. IX, p. 205.

([2]) *Théorie de l'Élasticité*, 1934, trad. française, chap. V, p. 173.

η, coefficient de Poisson du matériau; φ et ψ, Φ et Ψ, φ_1 et ψ_1 sont trois paires de fonctions harmoniques associées, qui dépendent de deux fonctions f, et f_1 holomorphes de z dans la section, selon $\varphi + i\psi = f(z)$, $\Phi + i\Psi =$ primitive de $f(z)$, $\varphi_1 + i\Psi_1 = f_1(z)$.

Pour obtenir (1), ces auteurs ont intégré le système d'équations de Cauchy à seconds membres

$$(2) \qquad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = \theta(x, y), \qquad \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} = 2\omega(x, y),$$

Nous allons donner une expression plus générale du déplacement, valable dans une *aire* D *à multiple connexion* (lacunes $L_1, L_2, \ldots, L_g$), où l'*état initial n'est pas neutre*. L'expression renferme symétriquement les deux coordonnées et s'applique aux deux modes de sollicitation : la déformation plane (I) et la contrainte à deux dimensions (II). On appelle τ un coefficient égal à $\tau_1 = (\lambda + 3\mu)/(\lambda + \mu)$ dans le cas (I) et $\tau_2 = (5\lambda + 6\mu)/(3\lambda + 2\mu)$ dans le cas (II) (λ, μ, coefficients de Lamé).

Les *forces extérieures* sont des actions de contact à la surface du prisme et des forces à distance, de densité linéaire constante, qui agissent sur certains segments intérieurs parallèles aux génératrices. Excluons de D les points des contours et les points $z_1, z_2, \ldots, z_h$ d'intersection avec lesdits segments, il reste un *domaine ouvert* D_0 à connexion multiple, celui des valeurs de z complexe. t désigne une variable complexe *indépendante* de z dont le domaine des valeurs est D_0^*, symétrique de D_0 par rapport à Ox.

a. Connexion simple, état initial neutre. — u, v, sont deux fonctions *analytiques* (biharmoniques) et *uniformes* de x, y dans D_0. La substitution

$$(3) \qquad x = \frac{1}{2}(z + t), \qquad y = \frac{1}{2}i(t - z)$$

transforme les fonctions de x, y en fonctions de z, t marquées d'un $'$, ainsi

$$(4) \quad W(x, y) = u + iv, \qquad W_0(x, y) = u - iv, \qquad \text{deviennent } W'(z, t), W'_0(z, t),$$

holomorphes dans un domaine $E(z \in D_0, t \in D_0^*, |t - \bar{z}|$ convenablement borné). D'autre part la quantité $\pi(z, t) = \theta/2(\tau - 1) + i\omega/(\tau + 1)$ [*voir* (2)], satisfait $\partial\pi/\partial t = 0$ lorsque $t = \bar{z}$, en vertu des équations d'équilibre, et cette identité se prolonge dans E, d'où $\pi(z, t) = p(z)$ holomorphe dans D_0 et arbitraire. Soit p^* la fonction conjuguée, W' et W'_0 satisfont

$$(5) \qquad \frac{\partial W'}{\partial z} = \tau p(z) - p^*(t), \qquad \frac{\partial W'_0}{\partial t} = \tau p^*(t) - p(z)$$

lorsque $t = \bar{z}$, et par suite aussi dans E.

Appelons $P(z)$ une primitive de $\mu p(z)$, l'intégrale générale de (6) est

$$(6) \quad \mu W'(z, t) = \tau P(z) - z\frac{dP^*}{dt} + q^*(t), \qquad \mu W'_0(z, t) = \tau P^*(t) - t\frac{dP}{dz} + q(z);$$

où $q(z)$ est holomorphe dans D_0 et arbitraire. La substitution inverse de (3) fournit les expressions de u, v, en x, y où les deux coordonnées apparaissent symétriquement. Pour identifier à (1) on remplace $q(z)$ par $z(dP/dz)+q(z)$ holomorphe. Les *expressions générales de la contrainte* N_1, N_2, T_3 et de la *fonction d'Airy* $A(x, y)$, sont

$$(7)\quad \begin{cases} N'_1+N'_2=4\dfrac{dP}{dz}+4\dfrac{dP^*}{dt}; \qquad \dfrac{1}{2}(N'_1-N'_2)-iT'_3=-2t\dfrac{d^2P}{dz^2}+2\dfrac{dq}{dz}, \\ A'(z, t)=tP(z)+zP^*(t)-Q(z)-Q^*(t) \qquad (\text{Q primitive de } q). \end{cases}$$

b. Connexion multiple, tensions résiduelles. — On admet qu'il existe un déplacement $-u_0$, $-v_0$ régulier, capable d'annuler les tensions résiduelles N_1^0, N_2^0, T_3^0 au voisinage de tout point de D_0, lié à elles par les mêmes équations locales que le déplacement réel l'est à la contrainte correspondante N_1, N_2, T_3 En général u_0 et v_0 ne sont pas uniformes, le déplacement total u_0+u, v_0+v non plus. Cherchons l'expresion de $W'_0=u_0+u-i(v_0+v)$. *L'uniformité de la contrainte* totale $N_1^0+N_1$, ... entraîne celle de d^2P/dz^2, $\text{Ré}.dP/dz$, dq/dz. Soient $\Lambda_1, \Lambda_2, \ldots, \Lambda_h$ des lacets autour des points singuliers $z_1, z_2, \ldots, z_h$ et $\Lambda_{h+1}, \ldots, \Lambda_{h+g}$, des lacets autour des lacunes (on y choisit les points $z_{h+1}, \ldots, z_{h+g}$); les accroissements de dP/dz et $q(z)$ sur Λ_k sont respectivement $i\alpha_k$ (α_k réel), et β_k complexe. *L'expression générale* cherchée est alors

$$(8)\quad \begin{aligned} \mu W'_0(z, t) = {} & \tau G^*(t) - t\frac{dG}{dz} + h(z) - \frac{t}{2i\pi}\sum_k \frac{\alpha_k}{z-z_k} \\ & + \frac{1}{2\pi}\sum_k \alpha_k(t-\bar{z}_k)\left[\tau\log(t-\bar{z}_k)-\log(z-z_k)-1\right] \\ & + \frac{1}{2i\pi}\sum_k (\beta_k - i\alpha_k\bar{z}_k)\log(z-z_k) - \tau\bar{\alpha}_k\log(t-\bar{z}_k). \end{aligned}$$

[$k=1, 2, \ldots, h+g$; α_k const.; $G(z)$ et $h(z)$ holomorphes arbitraires dans D_0.]

Faisons une coupure à partir de z_k d'angle polaire λ, posons $|z-z_k|=r_k$, l'accroissement de u, v d'un bord à l'autre est

$$\delta u = b_k - (\tau+1)\alpha_k r_k \sin\lambda, \qquad \delta v = b'_k + (\tau+1)\alpha_k r_k \cos\lambda;$$
$$\text{avec } b_k,\ b'_k \text{ réels et } \quad b_k - i b'_k = \beta_k + \tau\bar{\alpha}_k - i\alpha_k z_k.$$

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Sur l'étude d'un champ d'écoulement transsonique ou supersonique au moyen d'ondes ultrasonores.* Note de Mlle **Geneviève Dubois**, MM. **Roger Kling** et **Edmond Vieilledent**, présentée par M. Maurice Roy.

On a signalé, dans une Note antérieure [1], la possibilité de mesurer la vitesse moyenne d'écoulement d'un courant gazeux rapide au moyen d'un

---

(1) Mlle G. Dubois et R. Kling, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 363.

faisceau d'ultrasons émis normalement à la paroi et observé par une méthode strioscopique.

La précision de la mesure, assez limitée, est liée aux phénomènes de diffraction sur les bords du faisceau et ne semble pas, pour le moment, pouvoir être sensiblement améliorée.

Par contre, les mesures de longueur d'onde d'où l'on déduit la célérité locale du son et, par suite, la température, peuvent être beaucoup plus précises, si bien qu'un tel dispositif a pu être considéré par certains auteurs ([2]) comme un « thermomètre ultrasonore ».

L'application de cette méthode en soufflerie est d'autant plus délicate que la vitesse d'écoulement est plus élevée, l'émission du faisceau d'ultrasons dans la veine à partir de la paroi ne devant pas perturber l'écoulement dans la zone étudiée.

Dans le cas d'une soufflerie à aspiration, à veine de section rectangulaire, on a pu réaliser un montage de principe différent, qui évite les difficultés précédentes et conduit à des mesures de vitesse plus précises ([3]).

Les ondes ultrasonores sont émises dans le sens de l'écoulement au moyen d'une sirène de Hartmann disposée de manière à éviter de perturber l'écoulement, à l'entrée du collecteur.

Si l'on détermine la longeur d'onde apparente λ' correspondant à un régime d'écoulement donné, on peut en déduire le nombre de Mach M, et par suite la température, par la formule

$$\frac{\lambda'}{\lambda_0} = \frac{M+1}{\sqrt{1+\frac{\gamma-1}{2}M^2}},$$

où λ_0 représente la longueur d'onde ultrasonore à la température de l'infini amont.

Le procédé peut être particulièrement intéressant pour les écoulements transsoniques et supersoniques, et l'expérience a montré que, dans ce cas, son application n'était pas limitée par la présence d'ondes de choc.

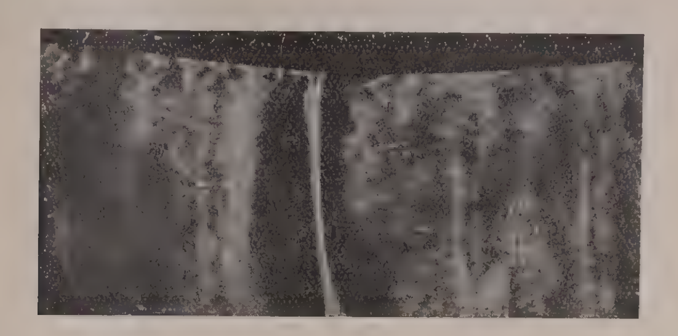
La zone d'observation était située dans la région du col de la tuyère et l'observation effectuée par une méthode déjà décrite ([1]), la source lumineuse étant une étincelle électrique très brève. Par suite de l'absorption élevée des ondes ultrasonores dans le convergent, on a dû opérer à une fréquence relatiment basse (22000 c : s) correspondant à une longueur d'onde apparente de 2 à 3 cm.

([2]) MARLOW, NISEWAYER et CADY, *J. of Applied Physics*, 8, 1949, p. 771.

([3]) Sauer et Heinz ont proposé une méthode analogue pour l'étude du champ d'écoulement autour d'un projectile (*Propagation du son dans un écoulement permanent L.R.B.A.-D.E.F.A.*, Rapport n° 3/47).

Les clichés obtenus montrent que les ondes de choc sont transparentes aux ondes acoustiques dans le domaine transsonique (*fig.* 1).

Le problème de la traversée d'une onde de choc par des ondes sonores a été étudié théoriquement par Burgers ([4]) et Blokhintzev ([5]).



Utilisant les équations classiques des fluides parfaits, ces auteurs ont montré que, lorsqu'une onde sonore est émise en amont d'une onde de choc droite, l'onde incidente est partiellement transmise et un champ d'inégalités spatiales de l'entropie apparaît qui se substitue à l'onde réfléchie habituelle. De plus, par suite des variations d'état du gaz imposées par l'onde sonore, l'onde de choc ne conserverait pas une position invariable, mais oscillerait autour d'une position moyenne.

Ces deux phénomènes pourraient expliquer l'absorption notable des ondes ultrasonores au passage de l'onde de choc, absorption que nous avons observée particulièrement avec des fréquences relativement élevées ($\simeq$ 57 000 c : s).

Des expériences quantitatives, par exemple des mesures photométriques, en vue de comparer l'intensité des ondes transmises à celle des ondes incidentes, permettraient de vérifier dans une certaine mesure les théories précédentes.

Il semble aussi que la définition du procédé de mesure de la vitesse pourrait être sensiblement améliorée en utilisant des émetteurs plus puissants, grâce auxquels on pourrait accroître la fréquence des ondes ultrasonores.

AÉROTECHNIQUE. — *Mesure de températures élevées dans des écoulements de gaz.* Note de M. **Gottfried Dätwyler**, présentée par M. Joseph Pérès.

Il y a diverses méthodes pour la mesure de températures élevées dans des écoulements d'air et d'autres gaz (combustion).

Les méthodes optiques (pyromètre à rayonnement; inversion de lignes

([4]) *Propagation des ondes sonores à travers une onde de choc* (Rapport n° 47, *Lab. d'Aéro et d'Hydrodynamique de l'École Sup. Tech. de Delft.*, 1946, trad. O.N.E.R.A., n° 1109).

([5]) *Journ. of The Acoust. Soc. of America,* 18, 1946, p. 232.

spectrales) demandent des chambres avec accessibilité optique (fenêtres). Pour cette raison ces méthodes ne sont applicables qu'à des objets spéciaux dans le laboratoire.

Les thermomètres à résistance et les thermocouples sont en principe bien plus pratiques et plus simples à installer et utiliser. Mais leur exactitude souffre des pertes de chaleur de la sonde par rayonnement et par conduction dans les supports.

Ces pertes peuvent être compensées par un chauffage additionnel de la sonde au moyen de courant électrique (1). Seulement, la dose exacte de ce chauffage auxiliaire n'a pu être déterminée jusqu'à présent que par des mesures additionnelles très compliquées qui de nouveau limitent l'usage de cette méthode au laboratoire de physique proprement dit (mesure dans le vide des pertes de chaleur de la sonde chauffée).

L'anémomètre à fil chaud bien connu (avec compensation de l'inertie thermique de la sonde) permet d'une manière très simple l'utilisation de la méthode à chauffage auxiliaire, la sonde à fil chaud servant en même temps comme anémomètre et comme thermomètre à résistance, mesurant le mélange des fluctuations de vitesse et de température de l'écoulement. Mais, contrairement au procédé normal suivi pour faire la séparation des deux sortes de fluctuations (2), on interprète l'effet sur la sonde de la turbulence mixte comme étant produit par la turbulence thermique seule qui sera donc mesurée plus ou moins trop forte en comparaison avec sa vraie intensité.

Si maintenant la température du fil chaud est faite égale à celle de l'air, cette turbulence thermique exagérée aura un minimum prononcé ayant juste la valeur de la vraie turbulence thermique (sans contribution de la part des fluctuations cinématiques. En l'absence de turbulence thermique le minimum sera égal à zéro), car, à ce moment-là il n'y a plus d'échange de chaleur entre fil et air par convection forcée. Donc, quelles que soient les fluctuations de vitesse elles ne peuvent pas influencer la température du fil chaud par variation d'échange de chaleur, cet échange étant nul pour toute valeur de vitesse.

Quand cette égalité de température entre fil et air est atteinte, la tempé-

---

(1) *Voir*, par exemple, F. Berkenbusch, *Annalen der Physik und Chemie*, **67**, 1899, p. 649; H. Schmidt, *Ann. d. Physik*, **29**, 1909, p. 971; V. Griffiths et Awberry, *Proc. Roy. Soc.*, (London), série A, **123**, 1929, p. 401.

(2) *Voir* Stanley Corrsin, *Extended applications of the hot-wire anemometer. The Review of Scientific Instruments*, **18**, 1947, p. 469. Il est à noter que des fluctuations thermiques existent très souvent dans les écoulements, mais elles sont presque toujours oubliées dans les mesures de turbulence cinématique, cette dernière étant donc mesurée trop grande.

rature du fil est mesurée par des moyens usuels, et l'on peut aussi observer et mesurer les vraies fluctuations thermiques de l'écoulement.

Le procédé consiste donc dans la mesure d'une série de valeurs de la turbulence mixte, en fonction du courant de chauffage de la sonde, et dans la mesure de la résistance du fil chaud pour la valeur du courant donnant le minimum de la courbe.

Le tarage de l'appareillage pour de telles mesures de « turbulence thermique mixte » est très simple. La sensibilité thermique de la sonde, c'est-à-dire la variation $(\partial e/\partial t)$ de la tension électrique e aux bouts du fil chaud, par degré de température t, suit de la loi d'Ohm

$$e = \mathrm{IR} = \mathrm{IR}^\star[1 + \alpha^\star(t - t^\star)],$$

soit

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \mathrm{IR}^\star\alpha^\star = \text{const. I};$$

où

I, courant de chauffage du fil chaud;

R, résistance du fil chaud à la température t;

$R^\star$, résistance du fil chaud à la température de référence $t^\star$ choisie dans le voisinage de la température t à déterminer;

$\alpha^\star$, coefficient thermique de la résistance électrique du matériau du fil chaud, à la température $t^\star$.

Le tarage de l'amplificateur de l'anémomètre pour les divers points de la courbe établissant la température correcte du gaz se fait comme d'habitude en étalonnant pour chaque mesure l'indication de l'instrument de sortie avec une source de tension étalonnée. Ou même, pour la mesure de la température moyenne seule du gaz, où il ne faut pas savoir la valeur absolue de l'amplification, par une comparaison des valeurs relatives de l'amplification utilisée pour les divers points de la courbe.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la chaleur spécifique du sesquioxyde de vanadium entre* 70 *et* 300°C. Note de MM. **Jean Jaffray** et **Raymond Lyand**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 montre vers — 100° une transformation polymorphique du premier ordre [existence d'une chaleur latente et d'une contraction de volume (1)] qui est bien connue et qui s'accompagne d'anomalies magnétiques (2) et de résistance électrique (1).

Pour des températures plus élevées, cet oxyde possède encore des anoma-

(1) M. Foëx, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1126.

(2) Hoschek et Klemm, *Z. anorg. chem.*, 242, 1939, p. 63.

lies : c'est ainsi que le coefficient de dilatation subit une discontinuité entre 200 et 300° C ([3]), que la résistance électrique passe par un maximum entre ces deux températures ([3]) et que la susceptibilité magnétique reste constante entre une température légèrement supérieure à 100° et une autre comprise entre 200 et 300°, alors qu'ailleurs, elle suit la loi de Weiss ([4]). Les propriétés varient sensiblement d'un échantillon à l'autre avec la température de préparation.

Si la chaleur spécifique de V_2O_3 est bien connue aux basses températures et jusqu'à 15° C, elle ne semblait pas avoir été mesurée au-dessus de la température ordinaire.

2. La chaleur spécifique à pression constante a été mesurée par calorimétrie électrique adiabatique entre 70° et 300° C ([5]). Dans ce domaine, nous avons trouvé deux anomalies, l'une à 110-112° C, l'autre à 258-260° C. La première consiste en un maximum assez étalé suivi d'une décroissance relativement rapide s'étendant sur une quinzaine de degrés, puis d'une décroissance très lente et plus prolongée. La seconde montre un maximum aigu suivi d'une chute rapide et peut être verticale et d'une croissance assez rapide; cette dernière anomalie laisse penser à une transformation λ mais, dans une petite région englobant cette anomalie, les mesures ne sont pas tout à fait reproductibles.

3. En adoptant comme valeur de la chaleur molaire du chlorure de potassium (pris comme corps de comparaison) celle qui est donnée par la formule

$$C_p = 12,10 + 3,97 \cdot 10^{-3}\theta \qquad (\theta > 0^\circ C) \quad ([6]),$$

on en a déduit les valeurs suivantes de la chaleur molaire du sesquioxyde de vanadium, qui semblent exactes à 2 % près :

θ° C.	$C_p\left(\frac{\text{calorie}}{\text{mol-g degré}}\right)$.	θ° C.	$C_p\left(\frac{\text{calorie}}{\text{mol-g degré}}\right)$.	θ° C.	$C_p\left(\frac{\text{calorie}}{\text{mol-g degré}}\right)$.
70	28,3	150	26,8	240	25,0
80	28,4	160	26,4	250	25,0
90	28,5	170	26,2	Maximum aigu	
100	28,7	180	26,0	265	21,5
110	28,8	190	25,7	270	21,7
Maximum		200	25,4	280	22,2
120	28,4	210	25,2	290	22,8
130	27,5	220	25,0	300	23,4
140	27,2	230	25,0		

4. Il est probable que le maximum de chaleur spécifique observé vers 110°C

([3]) M. Foëx, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 880.

([4]) G. Foëx et J. Wucher, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 882.

([5]) Sur un échantillon préparé par M. Marc Foëx à 1100° C.

([6]) Ziegler et Messer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1941, p. 2694.

coïncide avec le passage du paramagnétisme de Weiss au paramagnétisme constant, observé à des températures échelonnées entre 110 et 140°C, suivant les échantillons ([4]).

Quant à l'anomalie de chaleur spécifique de 258°C, elle accompagne sans doute l'anomalie de dilatation observée au-dessus de 200°C, mais dont il est difficile de préciser la température sur la courbe publiée par M. Foëx ([3]). Peut-être y a-t-il encore coïncidence avec le maximum de résistivité [295°C d'après ([3])] et le passage du paramagnétisme constant au paramagnétisme de Weiss, qui a été observé entre 220 et 240°C, suivant les échantillons ([4]).

PHYSIQUE DES SURFACES. — *Désorption des couches superficielles solubles maintenues à aire constante.* Note de Mme **Lisbeth Saraga**, présentée par M. Jean Cabannes.

On a étudié théoriquement et expérimentalement la désorption d'un film légèrement soluble (acide laurique) maintenu à aire constante. Les lois ainsi établies permettent d'améliorer les procédés d'extrapolation au temps zéro de la pression superficielle d'un film légèrement soluble. Application au tracé de l'isotherme de l'acide laurique dans l'état condensé et l'état gazeux.

Ayant étalé sur de l'eau acidulée (HCl 0,01 N à 21°C) une couche superficielle d'acide laurique, légèrement soluble dans le support liquide, on se propose d'étudier en fonction du temps les *variations de la pression superficielle* de cette couche maintenue à *aire constante*. On suit la pression superficielle à l'aide du manomètre de J. Guastalla ([1]). La figure 1 représente la désorption (pression en fonction du temps) de la couche superficielle entre 5 et 2 dyne : cm.

Interprétation. — L'étude de la désorption des couches superficielles condensées maintenues sous *pression constante* a montré ([2]) que le phénomène est régi par la diffusion et qu'à chaque instant il y a *équilibre* entre le *film* et une *couche de solution* très mince, immédiatement sous-jacente, de concentration constante. Dans le cas présent (pression variable en fonction du temps) on admettra : *a*. qu'il y a toujours un équilibre entre le film et la couche de solution sous-jacente de concentration *instantanée* C_a; *b*. que la vitesse de variation de C_a est assez faible pour que le régime de diffusion soit à chaque instant celui qui correspond aux conditions aux limites $c = C_a$.

Soit D la constante de diffusion, t le temps, p la pression de la couche superficielle et δ sa concentration en molécules par centimètre carré, $K_a = C_a/\delta$ le coefficient d'adsorption, qui peut varier avec la pression ([2]). J'ai cherché, en fonction du temps, la variation de la densité superficielle de la couche dont la désorption est régie par la diffusion dans le support liquide sous-jacent (sup-

---

([1]) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 973.
([2]) L. Saraga (Sharaga), *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 46 et 335.

port supposé pur à l'instant zéro de l'expérience, et d'épaisseur infinie) ([2]). Dans les hypothèses (a) et (b), si le coefficient d'absorption K_a est pratique-

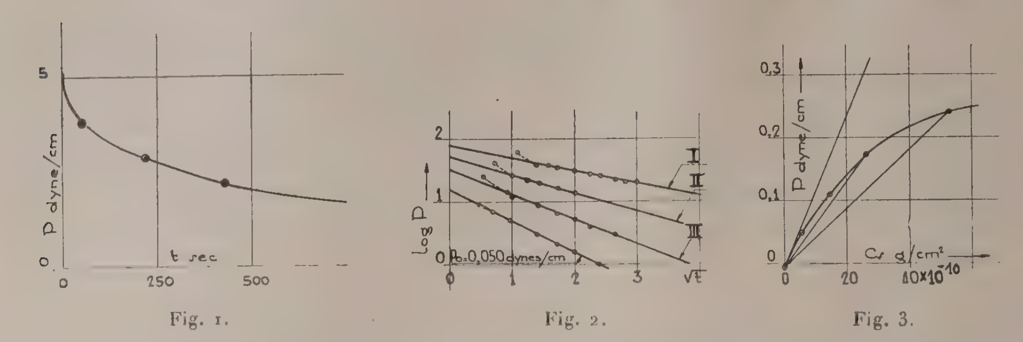


Fig. 1. — Désorption à aire constante (pression en fonction du temps). État condensé; support HCl 0,01 N; T = 21° C; $p_0 = 5,15$ dyne : cm. Trait : expérience, points : calcul.

Fig. 2. — Extrapolation au temps zéro : log p en fonction de $\sqrt{t}$ (min). État gazeux. Support HCl 0,01 N; T = 19° C. (I), (II), (III) p extrap. 0,240; 0,173; 0,110 dyne/cm.

Fig. 3. — Isotherme (p en fonction de C_s, concentration superficielle). État gazeux; support HCl 0,01 N; T = 19° C.

ment constant pendant que la pression de la couche varie, la dérivée $-d\delta/dt$, débit moléculaire instantané à la surface, peut s'écrire avec une bonne approximation,

$$-\frac{d\delta}{dt} = \frac{C_a(t)\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} = -\frac{1}{K_a}\frac{dC_a}{dt}, \tag{1}$$

soit en intégrant

$$\ln\frac{C_a}{C_{a_0}} = \frac{2K_a\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t} = \ln\frac{\delta}{\delta_0} \quad ([3]). \tag{2}$$

Or l'état « liquide lâche » de la couche de l'acide laurique à 20°C peut, de 1,5 à 22 dyne : cm, être représenté empiriquement d'une façon assez correcte, par la relation :

$$\ln p = \ln A + 5,35 \ln \delta. \tag{3}$$

Si l'on élimine $\ln\delta$ entre (2) et (3), on trouve, pour la variation de la pression en fonction du temps, la loi suivante :

$$\ln\frac{p}{p_0} = 2 \times 5,35\,\frac{K_a\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t}. \tag{4}$$

Prenons par exemple la courbe de désorption de l'acide laurique (*fig.* 1). La valeur du coefficient K_a qui varie très peu autour de 2,8 et celle de la constante de diffusion trouvée ailleurs ([2]) ($D = 5,8 \times 10^{-6}$ cm²/sec) ont servi

([3]) La deuxième égalité est correcte en raison de la valeur constante du coefficient d'adsorption K_a.

à calculer à l'aide de (4) la courbe théorique (points *fig.* 1) de variation de la pression en fonction du temps. L'accord est très bon.

D'après (4), si l'on représente le logarithme de la pression en fonction de la racine carrée du temps, on obtient une droite. Cette propriété peut être utilisée à l'extrapolation au temps zéro des pressions superficielles des films légèrement solubles.

Par cette méthode, j'ai pu améliorer la précision de l'isotherme ([4]) de l'acide laurique (sur HCl N/100) entre 1,5 et 25 dyne : cm. J'ai également, en étendant la méthode à un domaine où elle se justifie moins bien du point de vue théorique, tracé par extrapolation des pressions au temps zéro (*fig.* 2), l'isotherme de l'acide laurique à l'état de film gazeux (*fig.* 3). Elle est du même type que celle de l'acide myristique établie par J. Guastalla ([5]). La pente de la tangente à l'origine ([6]) (*fig.* 3) permet de contrôler la méthode par le calcul de la masse moléculaire : on trouve M = 204 (valeur réelle 200).

MAGNÉTISME. — *Sur la mesure des constantes magnétiques par la méthode de Faraday.* Note de M. **Clément Courty**, présentée par M. Gaston Dupouy.

J'ai montré dans une Note récente ([1]) que la mesure amplifiée δ de l'angle de torsion du fil d'une balance monofilaire supportant, dans l'air, un volume v de substance, était reliée aux susceptibilités magnétiques χ et χ_0 de la substance et de l'air par l'expression

$$\delta = kv(\chi - \chi_0), \tag{1}$$

lorsque, dans des conditions bien déterminées et très sévères, on soumettait la substance à un champ magnétique non uniforme H, et de dérivée $\partial H/\partial x$ par rapport à la direction x de déplacement de la substance.

Le facteur k peut être constant si, en particulier, le produit $H(\partial H/\partial x)$ est lui-même invariable. Or, ce produit n'est constant que si le volume v de l'espace occupé par la substance est lui-même constant. Ce fait, qui constitue le point délicat de la méthode de Faraday, méritait d'être examiné pour faire des mesures précises.

On sait, en effet, que dans les mesures relatives de susceptibilités et de coefficients d'aimantation, on compare les effets subis par les substances à ceux que supporte une substance de comparaison, et que l'on applique l'expression (1) ou toute autre basée sur le même principe, en faisant occuper dans l'espace le même volume aux corps à comparer.

([4]) L. Mibashan-Sharaga, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 548.

([5]) J. Guastalla, *J. Ch. Phys.*, **43**, 1946, p. 184.

([6]) *Cf.* J. Guastalla ([5]) (Méthode valable pour les courbes de forme $y = ax - bx^{3/2}$).

([1]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2012.

Pour obtenir ce résultat, la méthode la plus simple consiste à mettre les corps à étudier dans un même tube, de manière à ce que non seulement les volumes soient les mêmes, mais qu'ils occupent réellement le même lieu de l'espace, au moment où le maximum de torsion du fil de la balance est atteint.

J'ai déjà insisté sur ce point avec C. Chéneveau [2], et, depuis, de très nombreuses mesures m'ont montré la rigueur de l'expression (1) et la nécessité absolue de bien localiser dans l'espace ce volume v. De plus, comme le précisait ma dernière Note [1], le produit $H(\partial H/\partial x)$ passe par un maximum dans une région occupant un volume restreint, de sorte que, si le volume v, souvent supérieur à cet espace à maximum, croît, le facteur k diminue.

Le tableau suivant, assez difficile à interpréter, donne les valeurs expérimentales de k, qui sont toutes de l'ordre de 4 à 5.10^8 pour des volumes d'abord assez voisins, puis, au contraire, très différents. Il a cependant l'avantage de montrer une fois pour toutes et expérimentalement, deux des plus importantes précautions que l'on doit prendre lorsqu'on applique la méthode de Faraday : avoir des volumes égaux de substance, et les placer identiquement dans le champ magnétique agissant.

Les séries de mesures I, II et III, faites avec le même appareil, la balance magnétique de Curie et Chéneveau, mais avec des tubes variés, soit cylindriques et étroits (I et II), soit ovoïdes, et occupant alors tout l'espace utile de l'entrefer de l'aimant (III), montrent l'avantage que l'on a précisément à faire occuper au tube tout cet espace utile de l'entrefer; mais il ne faut pas dépasser un volume optimum qui, pour l'appareil expérimenté, est inférieur à 1,5 cm³.

Valeurs du facteur k en fonction des volumes v de substance, en cm³.

Série I.

v	0,552	0,562	0,563	0,566	0,571	0,575	0,580	0,581	0,637
$10^{-6}k$	431	427	411	398	394	382	383	382	324

Série II.

v	0,582	0,597	0,601	0,610	0,612
$10^{-6}k$	439	429	406	410	410

Série III.

v	0,7	1,44	1,5	1,62	1,63
$10^{-6}k$	527	575	572	552	486

Pour le volume 0,7 cm³, en particulier, la valeur de k a été obtenue au moyen de cinq liquides très purs, tous diamagnétiques, qui avaient donné à partir de la formule (1) les valeurs suivantes, dont 527 est la moyenne :

---

(2) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 75 et 194, 1932, p. 2197

Substance....	Eau.	Benzène.	Alcool.	Pyridine.	Chloroforme.	Tétrachlorure de Carbone.
10^{-6} k......	526	527	527	527	528	526

La série I, pour laquelle k diminue lorsque v augmente, peut être interprétée en admettant que le volume cylindrique de substance sort des limites du « volume à maximum » par le haut et le bas du cylindre, mais n'est pas assez large pour l'occuper en entier. La même remarque s'applique à la série II, mais les tubes cylindriques étant un peu plus larges, un même volume recouvre, en largeur, plus d'espace à maximum, ce qui entraîne une augmentation de k.

Quant à la série III, elle montrerait que l'espace à maximum est de l'ordre de 1,45 cm³ et que la forme ovoïde du tube est celle qui s'harmonise le mieux avec cet espace. En effet un tube, actuellement expérimenté, constitué par une ampoule cylindrique large à laquelle est soudée une tige de verre (pour avoir, aussi bien que possible, la même suspension à chaque expérience) a donné, tant pour l'eau diamagnétique que pour une solution paramagnétique saturée de sulfate de cuivre dans l'eau, la même constante, $10^{-6} k = 450$, pour un volume de 1,417 cm³, valeur assez faible devant le nombre de l'ordre de 575.10^6 auquel la série III nous aurait conduit.

D'autres mesures avec un cristal de bismuth d'une part, et avec des volumes variables de liquide dans un même tube, sont en cours.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur les expressions analytiques du potentiel-vecteur d'un champ magnétique à symétrie de révolution.* Note de MM. **André Moussa** et **Joseph Lafoucrière**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude du mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique fait intervenir naturellement, par l'intermédiaire de la fonction de Lagrange, le potentiel-vecteur A dont dérive le champ. Nous nous bornerons dans ce qui suit aux champs magnétiques de révolution présentant un plan de symétrie (« plan médian »), nous prendrons pour origine d'un système de coordonnées cylindriques r, φ, z, l'intersection de l'axe et de ce plan, le champ en tout point sera supposé n'avoir que les composantes H_z et H_r, celle-ci nulle dans le plan médian. On voit aisément que $\vec{A}$ peut être réduit à une seule composante A_φ que nous écrirons $A_\varphi = A(r, z)$. Les équations du mouvement d'une particule chargée contiennent alors la quantité $rA = \Phi$, et nous nous proposons de déterminer cette fonction $\Phi(r, z)$ en tout point à partir des valeurs $\Phi_0 = \Phi(r, 0)$, qu'elle prend dans le plan médian et que l'on obtient facilement à partir de mesures magnétiques dans ce plan.

En exprimant la nullité de la divergence et du rotationnel du champ on

parvient à l'équation aux dérivées partielles qui détermine Φ :

$$(1)\qquad \frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2}-\frac{1}{r}\frac{\partial\Phi}{\partial r}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}=0,$$

on substitue alors pour Φ un développement en série entière de la forme

$$(2)\qquad \Phi=\Phi_0+\sum_n\frac{z^n}{n!}\frac{\partial^n\Phi_0}{\partial z^n}$$

et l'on obtient, entre les dérivées sucessives de Φ_0, la relation suivante qui les détermine de proche en proche :

$$(3)\qquad \frac{\partial^{n+2}\Phi_0}{\partial z^{n+2}}=\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right\}\frac{\partial^n\Phi_0}{\partial z^n}\qquad (n=0,\ 1,\ 2,\ \ldots).$$

On constate alors que toutes les dérivées impaires $\partial^{2n+1}\Phi_0/\partial z^{2n+1}$ sont identiquement nulles, la première, $\partial\Phi_0/\partial z=-r\mathrm{H}_r(r,0)$, l'étant par hypothèse. Le développement (2) ne contient donc, comme on pouvait s'y attendre, que des termes pairs. Les dérivées paires une fois calculées par application répétée de la relation (3), la convergence uniforme du développement (2) doit être examinée dans chaque cas particulier.

Les champs utilisés dans les spectrographes magnétiques à plan de symétrie étant en général de la forme $\mathrm{H}_z(r,0)=\mathrm{H}_0r^m$, la fonction Φ_0 se présente sous la forme $\Phi_0=\mathrm{K}r^p$, avec $p=m+2$, sauf pour $m=-2$, cas où l'on a $\Phi_0=\mathrm{K.L}r$. En appliquant ce qui précède à des fonctions de ce type, on obtient le développement suivant :

$$\Phi=\Phi_0\left[1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n)!}p(p-2)^2\ldots(p-2n+2)^2(p-2n)\left(\frac{z}{r}\right)^{2n}\right].$$

Il est facile de voir que cette expression représente une série uniformément convergente à l'extérieur du cône de révolution $z=\pm r$, et satisfait donc dans ce domaine aux conditions du problème.

L'étude de ce développement permet de mettre en évidence les cas particuliers suivants :

1° Si p est un entier positif pair, la série se borne à un polynome en z/r de degré $p-2$, et la solution est alors valable dans tout l'espace. Ce cas comprend le champ uniforme $\mathrm{H}_z=\mathrm{H}_0=$ const., $\Phi_0=\mathrm{H}_0r^2/2$ et $\Phi\equiv\Phi_0$. D'ailleurs les cas où $p>2$ correspondent à des champs qui croissent en s'écartant de l'axe et ont peu d'intérêt pratique.

2° Si l'on a $p=\pm1$, on constate l'identité du développement obtenu avec celui de $[1+(z^2/r^2)]^{1/2}$ ou $[1+(z^2/r^2)]^{-3/2}$ en série du binome. On a donc alors

$$\Phi=\mathrm{K}r\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{\frac{1}{2}}\qquad\text{ou}\qquad\Phi=\frac{\mathrm{K}}{r}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-\frac{3}{2}},$$

on vérifie que ces expressions sont bien effectivement solutions de (1), elles sont donc valables dans tout l'espace, à l'exclusion des points de l'axe.

3° Le champ $H_z(r, 0) = H_0 r^{-1/2}$ dont les propriétés ont été mises en évidence par Svartholm et Siegbahn (1) donne le développement suivant, correspondant à $p = 3/2$:

$$\Phi = \frac{2}{3} H_0 r^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{3}{8} \frac{z^2}{r^2} - \frac{5}{128} \frac{z^4}{r^4} + \frac{15}{1024} \frac{z^6}{r^6} - \ldots \right].$$

4° Si l'on a $m = -2$, $\Phi_0 = K . Lr$, et le développement devient

$$\Phi = K \left[Lr - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} 2^2 4^2 \ldots (2n-2)^2 2n \left(\frac{z}{r} \right)^{2n} \right].$$

Dans ces deux derniers cas, le domaine de validité est celui indiqué plus haut.

Les champs magnétiques utilisés dans les spectrographes à plan de symétrie peuvent toujours, au moins dans un certain domaine de variation de r, s'exprimer au moyen des fonctions précédentes. On peut donc ainsi obtenir la fonction Φ nécessaire au calcul numérique des trajectoires gauches des particules, en vue d'étudier les aberrations de ces appareils. La convergence des développements sera toujours assez rapide car le domaine utile correspond à des valeurs de z/r nettement inférieures à l'unité.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la conductibilité de dépôts minces de carbone.* Note de MM. **André Blanc-Lapierre**, **Marcel Perrot** et **Nicolas Nifontoff**, présentée par M. Jean Cabannes.

I. Quelques auteurs ont signalé des écarts à la loi d'Ohm pour des couches minces de métaux (1) ou de carbone. Dans ce dernier cas, M. Perrot et R. Lavergne (2) ont montré que des lames de résistance comprise entre 1 et 50 mΩ présentaient le phénomène suivant : lorsque le champ électrique E croît, pour la première fois de 0 à E_1, on obtient une caractéristique courant-tension Γ_i (caractéristique irréversible). Si l'on ne dépasse pas E_1, pour une variation quelconque de E, le point figuratif décrit, de façon réversible, une caractéristique $\Gamma_r(E_1)$ (caractéristique réversible). Mais si $|E|$ dépasse E_1 et atteint $E_2 > E_1$, on prolonge Γ_i et, pour toute variation de E entre $-E_2$ et $+E_2$, on décrit une deuxième caractéristique réversible $\Gamma_r(E_2)$ distincte de $\Gamma_r(E_1)$, ... Nous avons repris et complété ces expériences sur le carbone en étudiant de plus faibles résistances (inférieures à 500000 Ω) et en utilisant

(1) *Ark. f. Math. Astr. Fys.*, 33 A, n° 21, 1947.

(1) A. Blanc-Lapierre et M. Perrot, *J. de Phys.*, 11, 1950, p. 563. On trouvera là une bibliographie détaillée.

(2) *Archives originales du C. N. R. S.*, n° 321, 1951.

des courants plus intenses. Le dispositif de mesure est analogue à celui déjà décrit ([1]). Les lames préparées, sous très faible tension, en faisant brûler du benzène pur cristallisable, du camphre ou de l'acétylène, ont été étudiées sous la pression atmosphérique en présence d'un desséchant. Les couches de carbone, déposées sur verre avaient la même forme et approximativement les mêmes dimensions superficielles que les films d'argent décrits dans ([1]). Les tensions appliquées ont varié de 0,1 à 40 V.

2. Soient V la tension, I le courant, R la résistance moyenne (V/I) et R_0 la valeur de R pour les plus petites tensions utilisées. La figure 1 donne les résultats pour une lame déterminée. Γ_i est représenté en trait discontinu et diverses

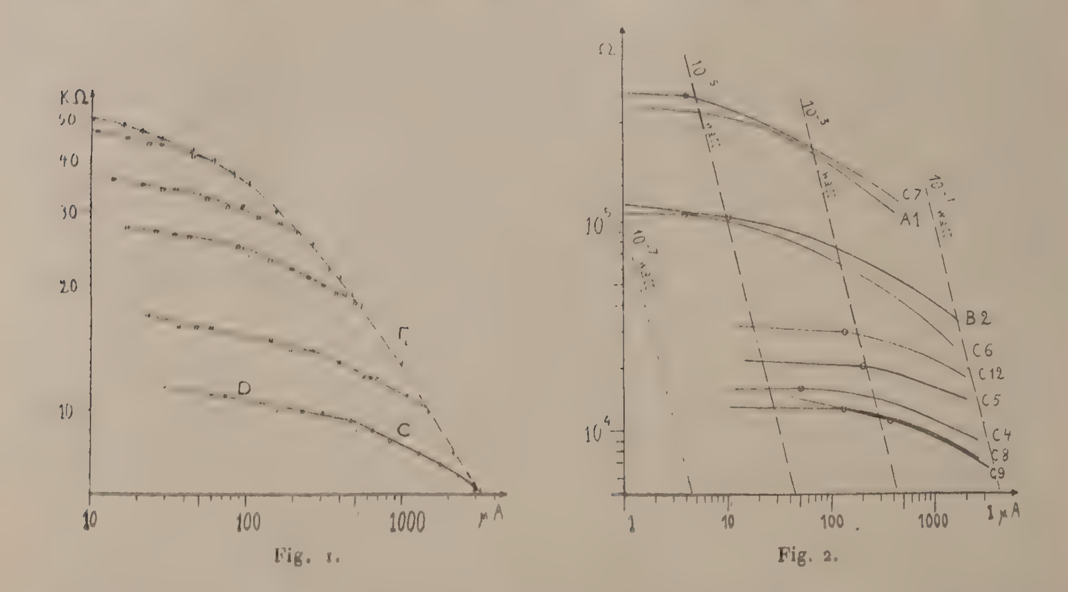


Fig. 1. Fig. 2.

caractéristiques Γ_r en trait plein. Chaque courbe Γ_r présente un coude très prononcé séparant deux domaines C et D. Le lieu de ces coudes est la courbe en pointillé. On peut représenter avec une bonne précision l'ensemble des courbes par les formules d'interpolation suivantes :

a. domaine (C) des Γ_r :

$$\log R = \log A - a(I) \log I = \log A - n(\log I) - m(\log I)^2$$

soit $I = (V/A)^b$, avec $b = 1/(1-a)$;

b. domaine (D) des Γ_r :

$$\log R = \log B - a_0 \log I;$$

c. caractéristique Γ_i

$$\log R = \log A' - a'(I) \log I,$$

soit $I = (V/A')^{b'}$ avec $b' = 1/(1-a')$; où les constantes m, n, a_0 et les fonctions $a(I)$ et $a'(I)$ ne dépendent que de la lame ; $a'(I)$ varie avec I mais reste

inférieur à 1; les constantes A, B, A' varient d'une caractéristique à l'autre. (Le domaine D n'a pas été étudié pour les très faibles valeurs de I où, vraisemblablement, a_0 tend vers 1.) La figure 2 représente les caractéristiques Γ_r de neuf lames stabilisées sous 40 V. Le tableau donne a_0, m, n, R_0, et les valeurs de a, a', b, b' pour $I = 100\ \mu A$. Les expériences de A. Blanc-Lapierre et M. Perrot (argent) ont conduit, dans le domaine étudié, à $1,16 < b < 1,45$; celles de M. Perrot et R. Lavergne (carbone) donnaient, pour les lames qu'ils ont étudiées, $1,04 < b < 1,19$. Dans une prochaine Note nous donnerons les résultats de l'étude expérimentale du bruit de fond dû à l'effet de scintillation, pour les lames de carbone dont nous venons d'étudier la conductibilité.

Lame	C 7	A 1	B 2	C 6	C 12	C 5	C 4	C 9	C 8
R_0 (en KΩ)	400	360	120	100	32	23	16	15	13
a_0	0,03		0,055	0,02	0,02	0,03	0	0,07	0
a	0,305	0,32	0,225	0,255	0,165	0,2	0,08	0,145	0,095
a'	0,52	0,32		0,38	0,45	0,45	0,1	0,29	0,37
b	1,44	1,47	1,29	1,34	1,2	1,25	1,09	1,17	1,1
b'	2,02	1,47		1,61	1,82	1,82	1,11	1,41	1,59
m	0,095	0,16	0,125	0,135	0,04	0	0,175	0,055	0,175
n	0,69	0,96	0,76	0,8	0,33	0,2	0,78	0,37	0,8

Remarque. — La formule en $\log R = KV^{1/2}$ proposée par B. Vodar et N. Mostovetch [3] permet aussi, dans le domaine que nous avons étudié, une représentation correcte des parties C des Γ_r.

ÉLECTRONIQUE — *Augmentation du rendement de la cellule thermoionique à grande puissance par superposition d'un champ intense obtenu par une tension élevée de haute fréquence.* Note (*) de M. **Siegfried Klein**, présentée par M. Camille Gutton.

Nous avons indiqué dans une Note précédente [1] les résultats obtenus par un générateur d'ondes acoustiques comportant essentiellement une cellule thermoionique de grande puissance à atmosphère gazeuse (notamment à l'air libre) productrice d'ions positifs. De nouvelles recherches dans ce domaine nous ont amené à la réalisation d'un nouveau dispositif, qui nous a permis d'augmenter notablement le rendement pour des niveaux acoustiques beaucoup plus élevés. Ce résultat a été acquis en superposant

---

([3]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2008.

(*) Séance du 25 juin 1951.

([1]) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1282.

des effluves aux ions positifs issus de la source thermionique à l'aide d'une tension élevée de haute fréquence, produisant un champ intense.

Ce dispositif émetteur représenté par la figure 1 est constitué par une pointe de platine soudée à l'extrémité d'une électrode disposée dans l'axe d'un tube de quartz. La pointe de platine est légèrement en retrait par rapport à l'extrémité du tube, qui est recouvert d'une couche émettrice d'ions.

Cet enduit est obtenu par le mélange suivant :

Platine précipité	50%
Phosphate d'aluminium	40 »
Graphite	5 »
Iridium précipité	5 »

L'électrode en platine et le tube constituant la partie essentielle de ce dispositif sont scellés à la partie inférieure d'un pavillon exponentiel également en quartz, qui comporte une paroi extérieure formant une

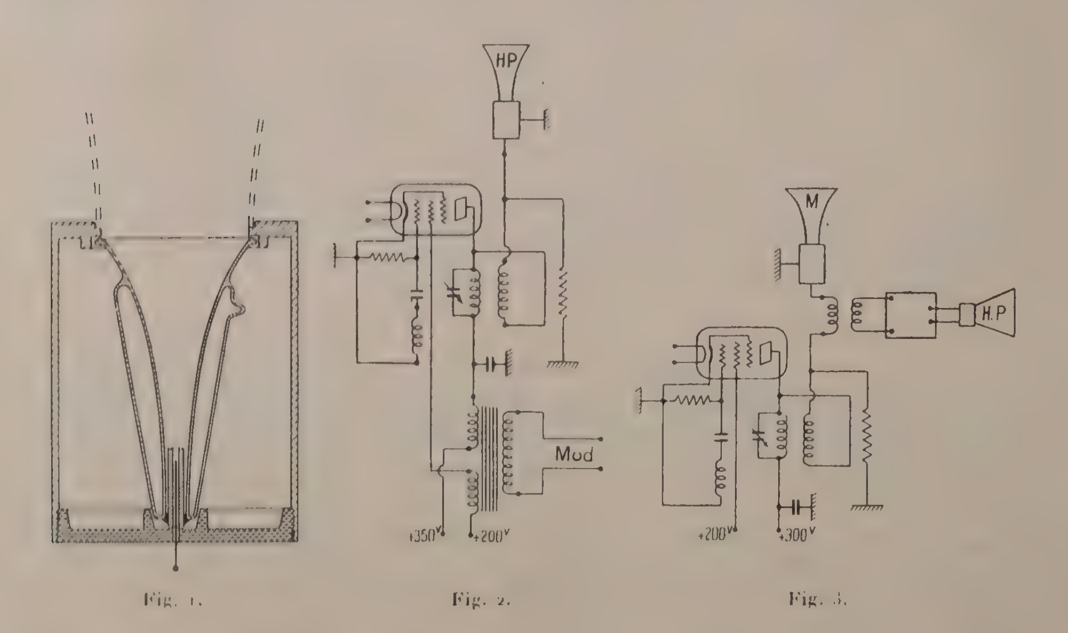


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

chambre à l'intérieur de laquelle un vide poussé règne. L'ensemble est placé à l'intérieur d'une électrode cylindrique dont le fond est en stéatite. Un grand pavillon exponentiel complète cet ensemble qui constitue un haut-parleur fonctionnant de la manière suivante :

Lorsque la pointe de platine est soumise à la tension élevée de haute fréquence obtenue par l'oscillateur dont le schéma est indiqué par la figure 2, il y a production d'effluves qui échauffent rapidement la couche

émettrice d'ions se trouvant à l'extrémité du tube de quartz. Ce dernier étant placé dans un champ de haute fréquence, il y a également échauffement par pertes diélectriques, du fait que l'électrode cylindrique est au potentiel zéro. Le champ électrostatique qui existe entre l'électrode cylindrique et la pointe de platine est intense. Il est nécessaire que les surfaces équipotentielles enveloppent symétriquement la pointe de platine, pour que l'intensité des effluves soit proportionnelle à la variation de potentiel appliqué. Ces variations de potentiel sont obtenues par le transformateur de modulation placé dans le circuit anodique de la lampe.

Il en résulte une transformation partielle de l'énergie cinétique des ions obtenus en énergie de même nature des molécules atmosphériques engendrant ainsi des ondes acoustiques dans l'air.

Utilisé comme émetteur ultrasonore, ce dispositif thermionique a l'avantage de couvrir une gamme de fréquence très étendue; pour faire varier celle-ci il suffit d'agir sur la fréquence de modulation.

Le phénomène étant réversible, la figure 3 montre le branchement du dispositif fonctionnant comme microphone.

Les effluves sont le siège d'une émission de lumière ultraviolette intense. Il y a donc lieu de signaler qu'on dispose à la sortie du petit pavillon exponentiel en quartz d'une source de rayons ultraviolets très concentrée et puissante, à laquelle on peut ajouter des ultrasons, ce qui pourrait être d'un certain intérêt en Biologie.

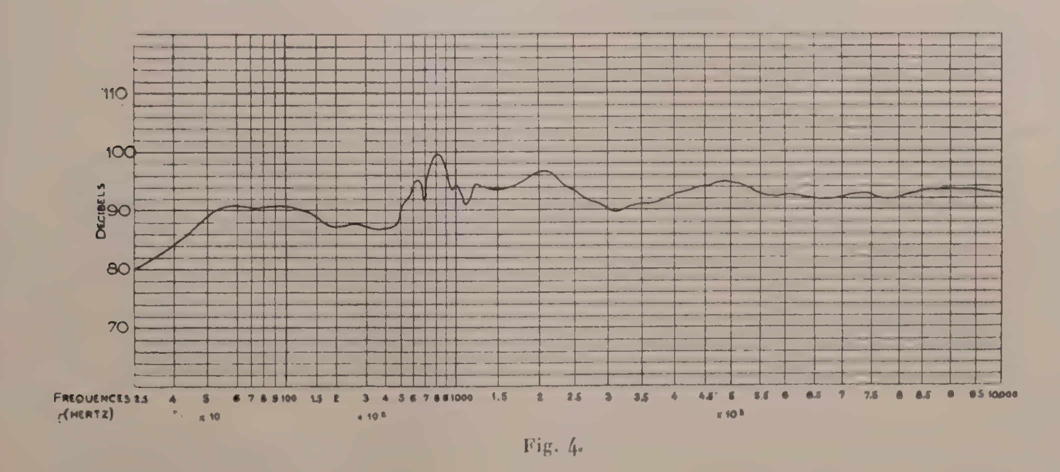


Fig. 4.

La figure 4 montre une courbe de réponse relevée dans une chambre sourde, avec le dispositif décrit et indique qu'il n'y a aucun affaiblissement pour les fréquences élevées.

L'avantage de ce dispositif est de n'avoir aucun organe vibrant susceptible d'entrer en résonance pour certaines fréquences audibles.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Formules nouvelles pour les aberrations du troisième ordre des lentilles magnétiques.* Note de M. **Peter Sturrock**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est bien connu (¹) qu'en posant $u = x + jy$ et en appliquant la transformation

$$u = v e^{j\chi}, \qquad \frac{d\chi}{dz} = \frac{1}{2}\left(\frac{H}{p}\right),$$

l'équation des rayons paraxiaux dans une lentille magnétique de révolution quelconque peut s'écrire :

$$\frac{d^2 v}{dz^2} + T v = 0, \tag{1}$$

avec $T = (1/4)(H/p)^2$, $H(z)$ étant la valeur du champ sur l'axe et p la quantité de mouvement de l'électron en unités magnétiques,

L'équation est valable aussi bien en mécanique relativiste qu'à l'approximation newtonienne. La solution de l'équation (1) s'écrit

$$v(z) = v_0 g(z) + v_a h(z), \tag{2}$$

où v_0 et v_a sont les coordonnées réduites des points où le rayon considéré perce respectivement le plan de l'objet et celui du diaphragme : $z = z_0$, $z = z_a$; le rayon $h(z)$ est choisi de manière que dans le plan image $h_b = 0$; il en résulte que le grossissement G est $G = g_b$ et que le wronskien k s'écrit

$$k = g'h - gh' = -h'_0 = g'_a = -g_b h'_b. \tag{3}$$

L'aberration du troisième ordre est alors donnée par

$$v_b^{(3)} = M\bar{v}_0 v_0 v_a + 2N v_a v_a^2 + P(\bar{v}_0 v_a^2 + 2\bar{v}_a v_0 v_a) + 2Q v_a v_0^2 \ldots + R\bar{v}_0 v_0^2, \tag{4}$$

où M et N sont les coefficients réels de « courbure du champ » et « d'aberration sphérique » et P, Q et R sont les coefficients complexes du « coma » de l' « astigmatisme » et de la « distorsion ». Nous avons pu écrire le Lagrangien du quatrième ordre, qui correspond à ces aberrations et calculer explicitement les coefficients par des formules qui paraissent plus efficaces que celles données antérieurement par Glaser (²) ou Scherzer (³) pour l'évaluation numérique. En particulier, les fonctions $g'(z)$ et $h'(z)$ qui y interviennent peuvent être calculées par intégration suivant les formules

$$g'(z) = g'_0 - \int_{z_0}^{z} T(z) g(z)\, dz, \qquad h'(z) = h'_0 - \int_{z_0}^{z} T(z) h(z)\, dz, \tag{5}$$

ce qui est bien préférable à la dérivation qui les définit.

(¹) L. de Broglie, *Optique électronique et corpusculaire*, Hermann, Paris, 1950, p. 102.

(²) *Beiträge zur Elektronenoptik*, Busch et Bruche Barth éd., Leipzig, 1937, p. 32.

(³) *Ibid*, p. 41.

Nous introduirons les coefficients :

$$(6)\qquad \begin{cases} \mathcal{A} = -\dfrac{1}{8}, & \mathcal{D} = -\dfrac{1}{16}\left(\dfrac{H}{p}\right), \\ \mathcal{C} = -\dfrac{1}{16}\left(\dfrac{H}{p}\right)^2, & \mathcal{E} = \dfrac{1}{16}\left(\dfrac{H'}{p}\right), \end{cases}$$

dont on n'utilise que les valeurs prises dans les plans objet et image, et les fonctions

$$(7)\qquad \begin{cases} A = \dfrac{1}{16}\left(\dfrac{H}{p}\right)^2, \\ B = -\dfrac{1}{64}\left\{3\left(\dfrac{H}{p}\right)^4 + 4\left(\dfrac{H'}{p}\right)^2\right\}, \\ C = -\dfrac{1}{8}\left(\dfrac{H}{p}\right), \\ D = -\dfrac{3}{32}\left(\dfrac{H}{p}\right)^3, \\ E = -\dfrac{3}{32}\left(\dfrac{H}{p}\right)^2, \end{cases}$$

qu'il faut connaître dans tout le domaine $z_0 < z < z_b$. Si l'on désigne par un astérisque les coefficients d'aberration ramenés au plan objet, c'est-à-dire divisés par le grossissement G, on obtient

$$M^* = -\left[4\mathcal{A} g'h'\right]_{z_0}^{z_b} + 4k^{-1}\int_{z_0}^{z_b} gh\{A g'h' + B gh\}\,dz + k\int_{z_0}^{z_b}(A + 2E)\,dz,$$

$$N^* = k^{-1}\int_{z_0}^{z_b} h^2\{A h'^2 + B h^2\}\,dz,$$

$$P^* = -\left[\mathcal{A} h'^2\right]_{z_0}^{z_b} + 2k^{-1}\int_{z_0}^{z_b} gh\{A h'^2 + B h^2\}\,dz + \int_{z_0}^{z_b} A hh'\,dz - i\int_{z_0}^{z_b}\{C h'^2 + D h^2\}\,dz,$$

$$Q^* = -\left[\mathcal{A} g'h' - i\mathcal{D} h\right]_{z_0}^{z_b}$$
$$+ k^{-1}\int_{z_0}^{z_b} gh\{A g'h' + B gh\}\,dz - \int_{z_0}^{z_b} E\,dz - i\int_{z_0}^{z_b}\{C g'h' + D gh\}\,dz,$$

$$R^* = -\left[3\mathcal{A} g'^2 + \mathcal{C} g^2 + 2i\mathcal{D} gg' + i\mathcal{E} g^2\right]_{z_0}^{z_b}$$
$$+ 2k^{-1}\int_{z_0}^{z_b} g^2\{A g'h' + B gh\}\,dz + \int_{z_0}^{z_b} A gg'\,dz - i\int_{z_0}^{z_b}\{C g'^2 + D g^2\}\,dz.$$

Il est souvent commode d'exprimer ces coefficients en fonction de la seule fonction $T(z)$; on obtient

$$(9)\qquad \mathcal{A} = -\frac{1}{8},\qquad \mathcal{C} = -\frac{1}{4}T,\qquad \mathcal{D} = -\frac{1}{8}T^{\frac{1}{2}},\qquad \mathcal{E} = \frac{1}{16}T^{-\frac{1}{2}}T';$$

$$(10)\qquad A = \frac{1}{4}T,\qquad B = -\frac{3}{4}T^2 - \frac{1}{16}T^{-1}T'^2,\qquad C = -\frac{1}{4}T^{\frac{1}{2}},\qquad D = -\frac{3}{4}T^{\frac{3}{2}},\qquad E = -\frac{3}{8}T.$$

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Méthode d'induction pour l'étude de la topographie du champ sur l'axe d'une lentille électronique magnétique de grande puissance.* Note de MM. **Charles Fert** et **Pierre Gautier**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'une des extrémités d'une longue bobine dont l'axe coïncide avec celui de la lentille, est placée au point où règne l'induction à mesurer, l'autre extrémité étant dans une région de champ nul. La bobine peut être animée d'un mouvement sinusoïdal parallèle à son axe, de fréquence convenable. La mesure de la force électromotrice induite permet de déterminer l'induction et sa dérivée sur l'axe.

Principe. — 1° Un solénoïde AA′ (*fig.* 1) est porté par une tige qui peut être animée d'un mouvement sinusoïdal longitudinal. La tige est introduite dans l'entrefer d'une lentille magnétique, de manière que son axe coïncide avec celui de la lentille.

Le terme fondamental de la f. é. m. induite, $e_1 = E_1 \sin 2\pi ft$, a pour amplitude :

$$E_1 = 2\pi f n S . a B . 10^{-8} \quad V,$$

f, fréquence en périodes par seconde; n, nombre de spires par centimètre; S, surface d'une spire en centimètres carrés; a, amplitude du mouvement en centimètres; B, induction (en gauss) à l'extrémité A de la bobine, l'induction étant supposée nulle à l'extrémité A′. E_1 est proportionnel à l'induction en A. Il suffit de déplacer la bobine suivant son axe pour explorer le champ.

Le deuxième terme, de fréquence double $e_2 = E_2 \cos 4\pi ft$, a une amplitude :

$$E_2 = 2\pi f n S \frac{a^2}{2} \frac{dB}{dz} 10^{-8} = \frac{a}{2} \frac{B'}{B} E_1 \quad V;$$

E_2 est petit devant E_1, si a est assez faible; il peut alors être négligé.

2° Pour connaître B, il faut déterminer n, S, f et a. On peut éviter les mesures les plus délicates, celles de f et a, par le procédé suivant : la bobine, immobile, est disposée de manière que ses extrémités soient de part et d'autre de l'entrefer, dans des régions de champ nul. La variation du flux d'induction à travers ses spires, par inversion du courant dans la lentille, a pour valeur :

$$\Delta\Phi = 2 n S \int_{-\infty}^{+\infty} B \, dz.$$

Elle peut être comparée, au moyen d'un galvanomètre balistique, à celle obtenue avec une inductance mutuelle étalon disposée dans le même circuit. On en déduit la valeur du produit $f . a$ si l'on mesure l'aire comprise entre la courbe $E_1(z)$, construite à une échelle convenable, et l'axe des z.

Réalisation. — La bobine AA′ comprend 1 150 spires de 1 mm de rayon. Elle a 3,5 cm de longueur [1]. Sa réalisation ne présente aucune difficulté.

La tige qui la porte est fixée normalement au centre de la membrane d'un haut parleur électrodynamique [2]. Les vibrations sont entretenues par un générateur électronique de fréquence et de puissance réglables et convenablement stabilisées.

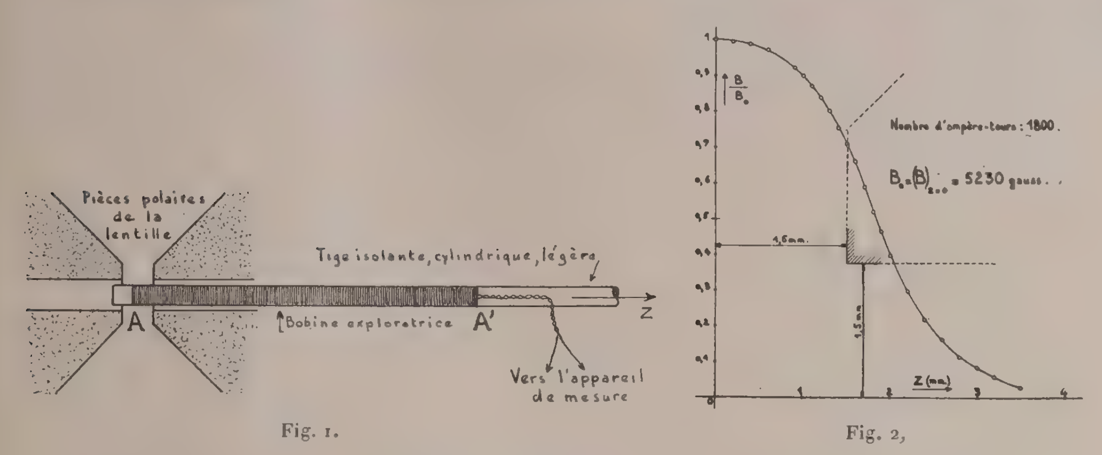


Fig. 1. Fig. 2.

Sensibilité. — Le voltmètre électronique que nous utilisons actuellement permet d'apprécier 1/20 mV. Cette f. é. m. correspond à une induction de 75 gauss si $f = 1000$ p:s et $a = 0{,}001$ cm. Cette sensibilité, déjà suffisante pour explorer la région la plus importante des lentilles magnétiques puissantes, peut être améliorée.

Avec $a = 0{,}001$ cm, $E_2/E_1 = 0{,}5 . 10^{-3}(B'/B)$. Pour $B = 10\,000$ gauss, et un gradient de champ déjà très élevé dans une lentille magnétique, $B' = 100\,000$ gauss:cm, $E_2 = 0{,}005\,E_1$: le terme E_2 est donc assez faible pour être généralement négligeable [3].

Exemple de mesure. — La figure 2 représente, déterminée par cette méthode, la répartition du champ sur l'axe d'une lentille symétrique qui nous a servi aux essais. [4]. Les conclusions de l'étude ci-dessus sont parfaitement vérifiées par l'expérience.

Remarques. — 1° La méthode que nous venons de décrire se prête à l'enregistrement direct de la topographie du champ sur l'axe d'une lentille. La durée de la mesure en est réduite.

---

(1) Le champ d'une lentille magnétique puissante ne s'étend que sur quelques millimètres : la longueur choisie est suffisante pour que l'induction soit nulle en A′.

(2) D'autres dispositifs sont également envisagés pour entretenir les vibrations.

(3) Remarquons que, si cela est nécessaire, l'emploi d'un amplificateur sélectif, accordé sur la fréquence f, permet d'éliminer le terme E_2.

(4) La lentille étant symétrique, seule la moitié de la courbe est représentée. On a précisé, à l'échelle des abscisses, les dimensions des pièces polaires.

2° Nous nous proposons également d'utiliser la méthode pour une détermination directe de la dérivée B' du champ sur l'axe. Ceci est possible de deux manières différentes :

a. En mesurant E_2. On peut utiliser pour cela un millivoltmètre accordé sur la fréquence $2f$, et choisir, pour que la sensibilité soit suffisante, une amplitude de vibration supérieure à celle qui a servi pour la mesure de B.

b. En substituant une microbobine, très courte, à la bobine longue, afin que le terme principal de la f. é. m. induite soit proportionnel à B'.

La mesure directe de B' fera connaître cette grandeur avec plus de précision que les méthodes de dérivation graphique à partir des courbes de champ.

PHYSIQUE COSMIQUE. — *Nouvelle preuve de la création de gerbes nucléaires par des particules instables*. Note (*) de Mme **Alice Daudin** et M. **Jean Daudin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Nous avons décrit (1) un dispositif de compteurs noyés dans du plomb avec lequel nous venons, durant sept mois de fonctionnement continu, d'enregistrer environ 400 000 bursts d'origine nucléaire au Pic du Midi (2860 m).

Partant des moyennes journalières de la fréquence de ces bursts, de la pression et de la température, nous avons étudié la corrélation entre ces trois grandeurs. A titre d'épreuve, nous enregistrions 40 mn par jour, un nombre égal de mésons ordinaires avec le même dispositif, en remplaçant un des compteurs noyés par 3 compteurs en parallèle alignés sur les autres. Nous avons également étudié la corrélation déjà connue entre les mésons, la pression et la température. Les enregistrements ont été partagés en trois périodes.

On voit dans le tableau I :

a. que la corrélation pression, température (journalières) est anormalement élevée au Pic du Midi, ce qui diminue la précision des calculs;

b. que l'effet barométrique des mésons est correct de l'ordre de — 3 % par centimètre de mercure et que l'effet de température est identique à celui obtenu par Hess (0,093 % par degré centigrade) au Hafelekar en Autriche à 2300 m sous un climat et à une altitude voisins (2). Ceci joint à la fluctuation statistique normale du flux des mésons garantit la bonne marche des appareils.

c. l'effet barométrique des bursts tombe de — 11 à — 8,7 % par centimètre Hg équivalent à un libre parcours d'absorption d'environ 156 g : cm² d'air, compte non tenu de la transformation de Grosz;

(*) Séance du 25 juin 1951.

(1) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1197.

(2) *Hess. Rev. Mod. Phys.*, **11**, 1939, p. 155.

d. un effet de température considérable de — 6 °/₀₀ par degré centigrade apparaît.

Ces effets barométrique et de températures sont sensiblement moitié de ceux indiqués par Broxon ([3]) pour les petites bursts (chambre d'ionisation), mais ses résultats portent sur 10 bursts à l'heure et les nôtres sur 85.

				Bursts		Mesons	
Période.	Nombre de jours.	Corrélation température pression.	Nombre.	Ef. bar. par cm : hg (%).	Ef. temp. par °C (%).	Ef. bar. (%).	Ef. temp. (%).
1er novembre 1950 au 31 janvier 1951...	87	+0,81	155 000	—8,1	—0,79	—2,4	—0,095
1er février 1951 au 26 avril 1951...	83	+0,67	150 000	—9,1	—0,41	—2,6	—0,107
26 avril 1951 au 5 juin 1951.....	41	+0,81	80 000	—8,7	—0,56	—4,1	—0,054

Interprétation. — Les effets de température interprétés selon les vues de Blackett comme dus aux variations de densité de l'air, résultent de la concurrence entre une absorption massique dans la matière et une désintégration spontanée des corpuscules.

Les mésons π présentent une interaction nucléaire semblable à celle des nucléons; ils se désintègrent également avec une durée de vie de l'ordre de $2,5.10^{-8}$ sec durant laquelle s'ils ont une énergie de 2.10^{10} eV, ils peuvent parcourir environ 1500 m d'air à 3000 m, c'est-à-dire un trajet égal au libre parcours d'absorption nucléaire.

Dans ces conditions il est normal que l'absorption de ces bursts dans l'atmosphère se chiffre par un facteur 6 entre 2860 et 550 m plus rapide que ne l'indiquerait le seul effet barométrique (facteur 4,5).

Cet effet de température est une nouvelle preuve de l'interaction nucléaire de mésons instables comme le méson π. Sa valeur élevée prouve que la température locale a plus d'effet que pour les mésons μ parce que les mésons π sont créés en cascades nucléaires non seulement dans la haute atmosphère mais dans les couches voisines des appareils.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relations entre les températures de fusion et les températures d'ébullition des éléments.* Note (*) de M. **Alain Berton**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Si l'on examine, comme l'a fait, par exemple, Fischer ([1]), les températures de fusion et les températures d'ébullition des éléments en fonction de leur

([3]) *Phys. Rev.*, **80**, 1950 p. 1351.

(*) Séance du 2 juillet 1951.

([1]) *J. prakt. Chem.*, **158**, 1941, p. 200.

poids atomique, on s'aperçoit qu'elles varient périodiquement selon des courbes dont le parallélisme est frappant.

Pour mettre mieux en évidence la relation qui doit exister entre ces deux constantes, nous avons songé à porter sur un graphique les températures d'ébullition en fonction des températures de fusion correspondantes (²). Nous nous sommes ainsi rendu compte que, pour certaines familles d'éléments, comme les gaz rares, les halogènes, les métaux alcalins, les métalloïdes, etc. la relation cherchée se rapproche de la forme linéaire.

En cherchant dans les publications scientifiques, nous avons trouvé que la relation de proportionnalité avait déjà été indiquée en 1916 par Herz (³), puis reprise par Mott en 1918 (⁴) et par Herz et Lorenz en 1922 (⁵). Mais, comme l'a révélé notre disposition en graphique, cette relation n'est pas de proportionnalité simple. Elle suit des lois linéaires à binôme dont nous donnons plus loin les équations.

La classification des éléments à laquelle on est ainsi conduit ne peut être détaillée ici dans ses différentes particularités.

Nous devons faire noter néanmoins le parallélisme de la disposition des halogènes (Cl, Br, I), sur leur ligne propre, avec celle des gaz rares (A, Kr, Xé), ce qui concorde avec la relation de proportionnalité découverte par Durand (⁶) entre les points de fusion et les points d'ébullition de ces mêmes gaz rares.

Nous avons trouvé que cette proportionnalité se vérifiait également pour les deux séries : Cl, P, S, Se, d'une part, et Hg, Cd, Zn et Mg d'autre part. A noter que cette dernière série, constituée d'éléments de transition, correspond exactement à celle de la colonne II du tableau périodique de Mendeléeff. Le tellure, d'une part, et le radium, de l'autre, ne semblent pas suivre cette loi.

Les métaux alcalino-terreux ne se disposent pas suivant une ligne bien définie. Il est vrai que leurs points d'ébullition sont assez mal connus. Se disposeraient-ils suivant une ligne sensiblement parallèle à celle des alcalins comme l'indiquerait une relation que nous avons établie entre les points de fusion des alcalins et ceux de ces mêmes alcalino-terreux ? Il faudrait joindre à cette ligne le magnésium et le glucinium.

Pour les éléments dont les points d'ébullition sont élevés et, par conséquent connus avec assez peu de précision, on ne peut tirer aucune conclusion ferme.

(²) Les valeurs des températures de fusion et des températures d'ébullition ont été prises parmi celles des plus récentes estimations, en utilisant les tables qui ont été dressées par M. Marc Foëx et par moi-même pour le *Livre des Hautes Températures* publié sous la direction de M. Paul Lebeau et de M. Félix Trombe.

(³) *Z. anorg. Chem.*, **94**, 1916, p. 1.

(⁴) *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **34**, 1918, p. 255.

(⁵) *Z. anorg. Chem.*, **117**, 1921, p. 103 ; **122**, 1922, p. 351.

(⁶) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 1936, p. 1382.

Néanmoins les valeurs expérimentales des températures de fusion et d'ébullition, trouvées dans la bibliographie, semblent concorder avec la loi linéaire.

En tout cas, pour les autres éléments, les équations données ci-dessous, se vérifient avec une précision de l'ordre de 1 à 2 % en moyenne.

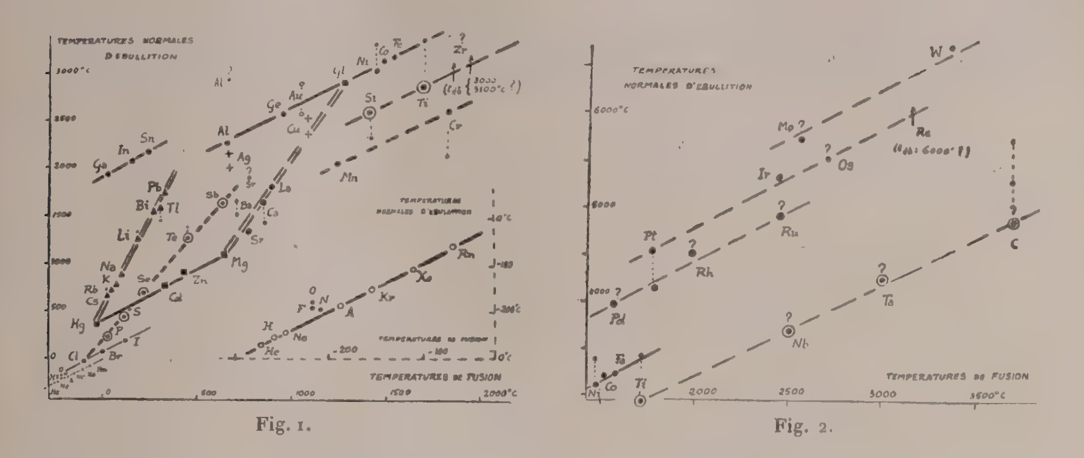


Fig. 1. Fig. 2.

Équations des droites du graphique.

Gaz rares.	Halogènes.
$T_e = T_f + 3{,}4\,°K \pm 0{,}5\,\%$ (néon : + 3 %)	$T_e = T_f + 65\,°K \pm 1\,\%$
Hg, Cd, Zn, Mg.	Mn, Cr (?).
$T_e = 1{,}08\,T_f + 400\,°K \pm 1{,}7\,\%$	$T_e = T_f + 840\,°K$ (?)
Si, Ti, Zr ?, Nb ?, Ta ?, C ?.	Ag, Cu, Au (?).
$T_e = T_f + 1\,200\,°K$ (?)	$T_e = T_f + 1\,500\,°K$ (?)
Ni, Co, Fe.	Ga, In, Sn.
$T_e = T_f + 1\,650\,°K$ (?)	$T_e = T_f + 1\,960\,°K \pm 1\,\%$
Pd, Rh, Ru (?).	Pt, Ir, Os (?).
$T_e = T_f + 2\,470\,°K$ (?)	$T_e = T_f + 2\,800\,°K$ (?)
Mo, W (?).	Cl, P, S, Se, Te, Sb.
$T_e = T_f + 3\,200\,°K$ (?)	$T_e = 2{,}3\,T_f - 175\,°K \pm 1{,}5\,\%$
Alcalins et Bi, Tl, Pb.	Alcalino-terreux (?).
$T_e = 4\,T_f - 330\,°K \pm 4\,\%$	$T_e = 3\,T_f - 1\,450\,°K$ (?)

De l'ensemble de ces équations, on peut conclure que dans un même groupe d'éléments, les températures d'ébullition diffèrent des températures de fusion d'une valeur sensiblement constante, à un facteur de proportionnalité près pour quatre groupes. En outre, il est remarquable que la plupart des séries d'éléments, en dehors des alcalins (pente 76°), des alcalino-terreux (72°) et des métalloïdes (66°), se disposent suivant des droites sensiblement parallèles entre elles et possédant une pente de 45°. (Les ordonnées des graphiques ayant été réduites, ici, de moitié pour des raisons de commodité, les valeurs précédentes des pentes des droites doivent être divisées par 2 suivant leur tangente.)

Ajoutons enfin qu'on observe également des régularités intéressantes en disposant les températures d'ébullition des composés chimiques en fonction des températures de fusion correspondantes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur un type nouveau d'appareil à rectification.* Note (*) de M. **Antoine-Pierre Rollet**, présentée par M. Louis Hackspill.

Principe : Le liquide refluant est porté à l'ébullition tandis que la vapeur montante est refroidie.

Caractéristiques de la colonne réalisée : Grande efficacité, faible encombrement en hauteur.

J'ai montré, dans une Note antérieure ([1]), qu'il est possible de donner un nouveau principe de base au fonctionnement d'une colonne de rectification. On peut améliorer les échanges entre phases en chauffant le liquide et refroidissant la vapeur au lieu d'envisager le perfectionnement du contact vapeur montante-liquide refluant. Cela conduit à une colonne faiblement inclinée sur l'horizontale. La partie inférieure que parcourt le liquide refluant est chauffée, la partie où chemine la vapeur est refroidie.

J'ai étudié plusieurs modèles basés sur ce principe. Si le liquide refluant bout très fort, l'efficacité de la colonne en est d'autant plus grande. On règle la réfrigération en fonction du chauffage pour laisser sortir une quantité suffisante de vapeur; un compte-gouttes permet de contrôler l'importance du reflux en tête de colonne.

Mais une difficulté intervient : le liquide refluant est presque toujours surchauffé. Il bout irrégulièrement. Souvent le filet de liquide est momentanément coupé, ce qui crée des à-coups dans le fonctionnement de la colonne et peut conduire à l'engorgement.

J'ai cherché à régulariser l'ébullition dans la colonne en utilisant un lit de poudre de verre collé au chalumeau sur la partie inférieure du tube. Cette surface de verre fritté constitue la paroi chauffante au contact du liquide.

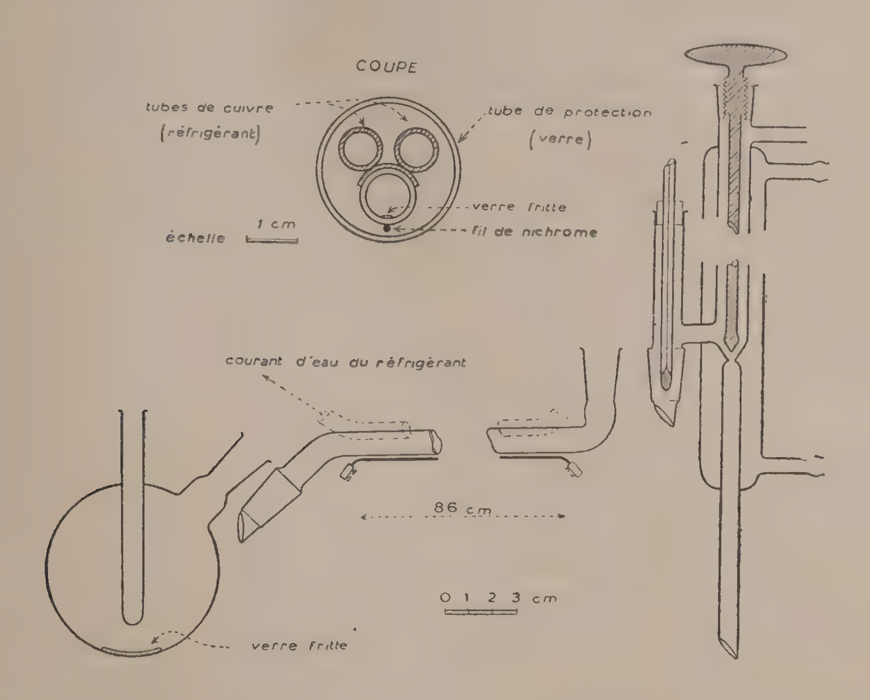
L'ébullition est alors très régulière. Un modèle a été construit représenté sur la figure. C'est essentiellement un tube de verre pyrex (diamètre intérieur 0,8 cm, longueur 86 cm) incliné à 4,3 % sur l'horizontale et chauffé électriquement à sa partie inférieure. Deux tubes de cuivre accolés sur la partie supérieure et traversés par un courant d'eau servent de réfrigérant. Quelques accessoires assurent une manipulation aisée de l'appareil. Un réfrigérant à reflux comporte, à sa base, un rodage à l'extrémité d'une baguette de verre qu'une vis de laiton permet de soulever plus ou moins. On peut

(*) Séance du 25 juin 1951.

([1]) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 588.

ainsi boucher la tubulure assurant la sortie du distillat (cas du reflux total), ou bien régler à volonté la vitesse d'écoulement (vitesse de distillation).

Le mélange de référence utilisé a été : benzène et dichloréthane-1.2. On a facilement, selon l'intensité du flux de vapeur à l'entrée de la colonne, une efficacité correspondant à 18 ou 22 plateaux théoriques (cas du reflux total). La retenance (holdup) est voisine de 3 cm^3.



Un tel appareil permet de distiller à une vitesse de 5 à 20 cm^3 : h, le reflux en pied de colonne pouvant varier de 100 à 250 cm^3 : h.

Si l'on rapporte l'efficacité de la colonne à la longueur du tube on a l'équivalent d'un plateau théorique pour 40 mm de longueur. Mais si l'on ramène à la hauteur de la colonne, comme on fait avec les types courants d'appareils où il n'est pas tenu compte du parcours réel de la vapeur, souvent 4 à 10 fois supérieur à la hauteur de la colonne, on voit que dans le sens vertical ([2]) la hauteur équivalente à un plateau théorique est de l'ordre de 2 mm.

Les appareils à rectification récents de débit analogue ont une hauteur de plus de 10 mm par plateau théorique. Une colonne particulièrement efficace, celle de Podbielniak (grille hélicoïdale) ([3]), donne environ 12 mm.

([2]) Hauteur de la colonne sans ses accessoires : 45 mm.

([3]) MITCHEL et O'GORMAN, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 20, 1948, p. 315.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur deux complexes de la l-leucine et leurs constantes d'équilibre.* Note (*) de M. **Pierre Bretton**, présentée par M. Louis Hackspill.

Etude électrométrique et spectrophotométrique, par la méthode des variations continues, des mélanges SO_4Cu, *l*-leucine à force ionique constante, de pH 3 à pH 5,60. Mise en évidence de deux complexes

$$[Cu(NH_3-\rho-COO)]^{++} \quad \text{et} \quad [Cu(NH_2-\rho-COO)]^{+},$$

dont les constantes d'équilibre à force ionique $\mu=3$ sont respectivement

$$pK'_1=2,759 \quad \text{et} \quad pK'_2=-2,707.$$

Dans un travail antérieur (1), nous avons montré que de pH 3 à pH 5,60, la *l*-leucine et l'ion Cu^{++} se combinent pour donner un complexe CuR tel que

$$(1) \qquad Cu^{++}+R^{\pm}=CuR+rH^{+}.$$

A force ionique et pH constants, ( ) représentant les concentrations, et [ ] les activités, on a

$$(2) \qquad \frac{(Cu^{++})(R^{\pm})}{(CuR)}=k''=k'[H^{+}]^{r}.$$

Les mesures électrométriques, qui nous donnent (Cu^{++}), $(R^{\pm})$ et (CuR) permettent de calculer k''. On constate que pk'' varie régulièrement avec le pH et passe de 2,80 à pH 4,50, à 2,89 à pH 5,00 et 3,13 à pH 5,60.

Si l'on calcule r en éliminant pk', d'après (2), pour deux valeurs du pH, on trouve $r=0,2$ pour le couple pH 4,50 et 5,00, et $r=0,4$ pour le couple pH 5,00 et 5,60. Si r varie avec le pH, on est conduit à penser que ce n'est pas un seul, mais deux complexes, contenant tous les deux un atome de cuivre et un groupement *l*-leucine, qui sont en présence dans les solutions, et que l'un des deux a une constante d'équilibre qui dépend du pH. Nous avons fait l'hypothèse suivante : l'équilibre (I) serait en réalité la superposition de deux équilibres.

$$Cu^{++}+R^{\pm}=CuR^{++}, \qquad Cu^{++}+R^{\pm}=CuR^{+}+H^{+},$$

avec

$$(3) \qquad \frac{(Cu^{++})(R^{\pm})}{(CuR^{++})}=K'_1$$

et

$$(4) \qquad \frac{(Cu^{++})(R^{\pm})}{(CuR^{+})[H^{+}]}=K'_2.$$

(*) Séance du 25 juin 1951.

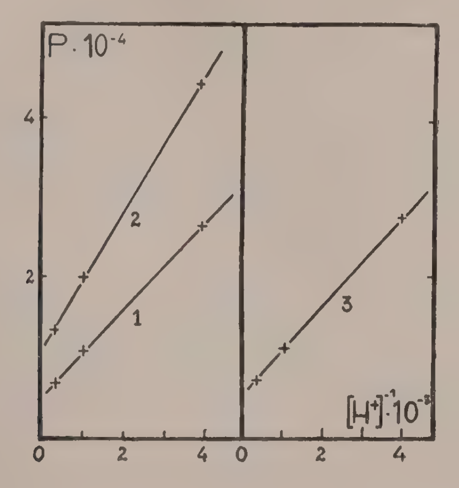
(1) Mlle M. Quintin et P. Bretton, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1210, et **232**, 1951, p. 2433.

Mais (CuR) = (CuR^{++}) + (CuR^{+}), ce qui donne, en remplaçant (CuR), (CuR^{++}), (CuR^{+}) par leur valeur tirée de (2), (3), (4), et k' par sa valeur tirée de (2) :

$$\frac{1}{k''} = \frac{1}{K'_1} + \frac{1}{K'_2[H^+]}. \tag{5}$$

Si nous remplaçons, dans cette relation, les valeurs respectives de k'' et $[H^+]$ données par deux séries d'expériences (à pH 4,50 et 5,60 par exemple), nous obtenons $pK'_1 = 2,759$ et $pK'_2 = -2,707$.

Si l'hypothèse proposée est exacte, on doit retrouver, en portant les valeurs de K'_1 et K'_2 dans (5), le pk'' correspondant au pH intermédiaire 5,00. Or, le calcul donne $pk'' = 2,886$ au lieu de 2,89, valeur expérimentale. Ce résultat confirme de manière très satisfaisante l'hypothèse émise.



De plus, une autre vérification est possible par les mesures spectrophotométriques. Si ε_0, ε_1, ε_2 sont les coefficients d'extinction moléculaire de Cu^{++} et des deux complexes colorés CuR^{++} et CuR^{+}, la différence entre la densité optique Δ de la solution et celle Δ_0 d'une solution de même concentration initiale en Cu^{++} mais ne contenant pas de *l*-leucine est

$$\Delta - \Delta_0 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(CuR^{++}) + (\varepsilon_2 - \varepsilon_0)(CuR^{+}).$$

D'où

$$P = \frac{\Delta - \Delta_0}{(Cu^{++})(R^{\pm})} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{K'_1} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_0}{K'_2[H^+]}.$$

Si l'on trace, pour des solutions de même force ionique, et pour une même longueur d'onde, la courbe $P = \varphi(1/[H^+])$, on doit obtenir une droite. Là encore, l'hypothèse est très bien vérifiée comme le montre la figure.

1, $\lambda = 6000$ Å. 2, $\lambda = 7000$ Å. 3, $\lambda = 8000$ Å.

Cette étude montre donc que dans la zone de pH allant de 3 à 5,60, il se forme dans les solutions SO_4Cu, *l*-leucine, deux complexes suivant les équilibres

$$Cu^{++} + {}^{+}NH_3 - \rho - COO^- = [Cu(NH_3 - \rho - COO)]^{++}$$

et

$$Cu^{++} + {}^{+}NH_3 - \rho - COO^- = [Cu(NH_2 - \rho - COO)]^{+} + H^{+}$$

dont les constantes d'équilibre à force ionique constante ($\mu = 3$) sont : $pK'_1 = 2,759$ et $pK'_2 = -2,707$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Essai d'interprétation des courbes d'absorption diélectrique ε'', dans le domaine des ondes kilométriques, de l'eau adsorbée. I. Relations et données numériques.* Note de M. **Georges Carpéni**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les courbes $\varepsilon''(T)$ présentent deux bandes, dont l'une (I) est indépendante du taux E d'hydratation (abscisse *fixe* à -100°C environ), tandis que l'autre se déplace avec E. Des relations *linéaires* existent entre le degré d'hydratation E de l'adsorbant et, d'une part, les intensités des bande I et II, d'autre part, les températures des maxima de la bande II. La somme des hauteurs des bandes I et II est, par ailleurs, constante.

Dans une étude récente [1], Mlle Rolland et M. Bernard ont présenté d'intéressantes courbes d'absorption diélectrique ε'' de l'eau adsorbée en quantité variable par un gel de silice (actigel). L'objet de la présente Note est d'exposer une interprétation possible des courbes, figurées à la page 1099 du travail cité, obtenues pour la fréquence $\nu = 5$ kc : s.

Les considérations suivantes reposent essentiellement sur trois observations principales :

1° Existence d'une bande d'absorption à maximum (bande I) d'abscisse (température) *invariable* $T_0^M \# -100^\circ$C, d'ordonnée (hauteur) h_0, *variable* avec le taux d'hydratation (E % eau, en poids). On remarque que

$$h_0 = k(E - E_m), \tag{I}$$

E_m étant le taux d'eau pour lequel $h_0 = 0$, et k, une constante.

2° Pour chaque teneur en eau (E %) utilisée, il existe une deuxième bande (bande II), dont le maximum *varie* aussi bien avec la température qu'avec le degré d'hydratation. Soient T_i^M et h_i la température et la hauteur, toutes deux variables, de ces maxima. On observe que

$$h_0 + h_i = h^M = \text{const.}, \tag{II}$$

$$h^M - h_i = k(E - E_m). \tag{III}$$

(1) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1098.

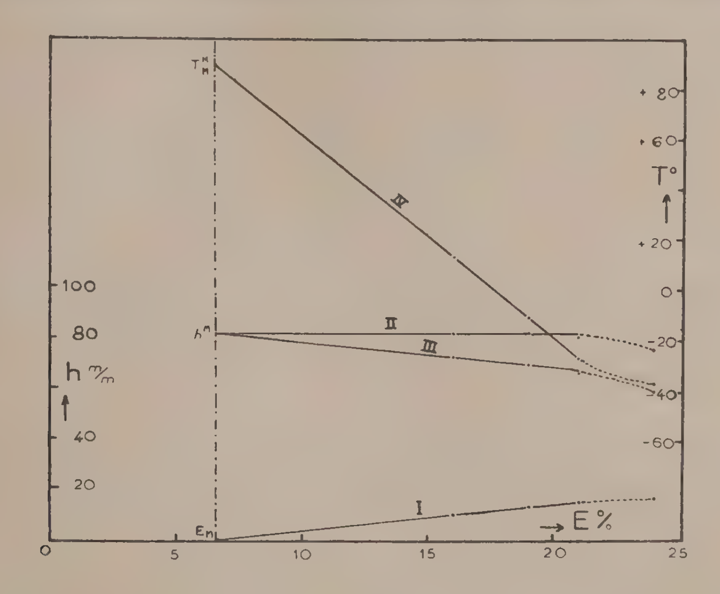
Lorsque $E = E_m$, $h_i \max \max = h^M$, la constante k étant la même que précédemment [relation (I)].

3° La variation de T_i^M (bande II) en fonction du taux d'hydratation E est également *linéaire*, d'après

(IV) $$T_M^M - T_i^M = k'(E - E_m) \quad (^2).$$

Pour $E = E_m$, $T_i^M \max \max = T_M^M = \text{const.}$

Afin de préciser les grandeurs ayant servi à l'établissement de ces relations, nous avons réuni dans le tableau suivant, d'une part, les données numériques



relevées directement sur les courbes expérimentales publiées ([1]), d'autre part, les différentes constantes E_m, h^M, T_M^M, k et k' *établies graphiquement*. La figure représente les droites relatives aux relations (I), (II), (III) et (IV).

E (% eau en poids).	Bande I. T_0^M (°C).	Bande I. h_0 (mm).	Bande II. T_i^M (°C).	Bande II. h_i (mm).
16	—100 env.	9,5	+12	72
19	—100	12,5	—12	69,5
21	—100	14,5	—28	66
24	—100	16,5	—38	59
Constantes	$E_m = 6{,}5$ % eau, $h^M = 81{,}5$ mm, $T_M^M = +88$°C Pentes : $k = 1$ mm par % eau, $k' = 8°$ par % eau			

(²) Les relations (I), (II), (III) et (IV) sont très bien vérifiées (*fig.*) pour les taux d'hydratation *les plus faibles* : à 16 %, à 19 % et même à 21 % (surtout les droites I et IV); les données relatives au gel à 24 % d'eau s'en écartent un peu, pour des raisons qui seront indiquées ultérieurement.

Cependant les relations précédentes peuvent être mises sous une forme un peu différente. En effet, en admettant que les hauteurs h_0 et h_i soient, respectivement, proportionnelles aux concentrations $[H_2O]_{x_0}$ et $[H_2O]_{x_i}$ d'entités absorbantes supposées $(H_2O)_x$, à x molécules par unité, nous obtenons

(I *bis*) $$h_0 = k''[H_2O]_{x_0},$$

(II *bis*) $$h_i = k''[H_2O]_{x_i}.$$

Si, de plus, *toute l'eau* $E - E_m$ présente était *uniquement* sous forme d'unités définies $(H_2O)_x$, la *conservation de la masse* exigerait

$$E - E_m = x_0[H_2O]_{x_0} = x_i[H_2O]_{x_i},$$

d'où

(I *ter*) $$h_0 = k''\frac{E - E_m}{x_0},$$

(II *ter*) $$h_i = k''\frac{E - E_m}{x_i},$$

(V) $$x_0 h_0 = x_i h_i.$$

Nous verrons, dans la deuxième Note, la signification que l'on peut attacher aux unités $(H_2O)_x$. Si x_i est *variable* et x_0 *constante*, la variation de l'indice x_i peut être obtenue, à la constante x_0 près, par le rapport h_0/h_i.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le polissage anodique du nickel dans les électrolytes contenant les ions chlore.* Note (*) de MM. **Sakae Tajima** et **Takemi Mori**, présentée par M. Pierre Jolibois.

On étudie le comportement anodique du nickel dans les solutions d'acide chlorhydrique et de divers chlorures. A toutes les concentrations comprises entre une molécule-gramme et la saturation, la courbe courant-tension présente la forme typique de l'effet de polissage. Les surfaces ainsi obtenues sont passivées.

On sait que les ions chlore suppriment la passivité de beaucoup de métaux polarisés anodiquement. D'autre part des effets de passivation plus ou moins nets ont été observés dans certaines conditions de polissage électrolytique [1]. Le rapprochement de ces deux faits tendrait à indiquer que le phénomène de polissage anodique ne peut exister avec les électrolytes contenant des ions chlore. Cette conclusion se vérifie en ajoutant des chlorures aux acides sulfurique et phosphorique, qui sont les constituants normaux de certains bains de polissage.

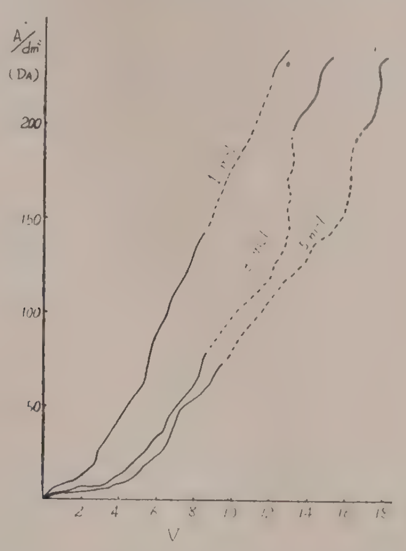
Cependant U. R. Evans [2] a pu polir l'aluminium dans un électrolyte

(*) Séance du 2 juillet 1951.

[1] S. Tajima, *J. Électrochem. Soc. Japan*, **13**, 1945, p. 63.

[2] U. R. Evans et D. Whitham, *J. Électrodepositors Techn. Soc.*, **22**, 1947, p. 24.

contenant entre autres composants du chlorure d'aluminium. Nous avons obtenu un résultat analogue avec le nickel et le fer traités en anodes dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et de divers chlorures (d'ammonium, d'aluminium, de magnésium). Il est douteux que cette méthode ait un intérêt pratique, mais son étude a été poursuivie dans le cadre d'une recherche générale sur le mécanisme du polissage électrolytique.



Courbe-densité de courant-tension aux bornes dans les solutions de $MgCl_2$ de diverses concentrations. La partie en traits discontinus indique le domaine du polissage.

Avec tous les bains examinés on a obtenu la courbe courant-tension de la forme (*fig.* 1) trouvée par P. Jacquet [3] et corrélativement l'anode de nickel subit le polissage, en même temps qu'une passivation, lorsque les conditions résumées dans le tableau I sont respectées.

TABLEAU I.

Conditions de polissage du nickel à la température ordinaire.

Electrolyte.	Concentration (mol-g).	Tension (V).	Densité de courant (A : dm²).	Remarques.
HCl..........	$1 < C <$ sat.	2,8–5	70–250	
NH_4Cl..........	»	5,5–14	40–200	Complexe bleu soluble
$AlCl_3$..........	»	5,5–14	60–200	Fluctuations périodiques
$MgCl_2$..........	$1,5 < C <$ sat.	9,5–16,5	50–230	Précipitation de $Mg(OH)_2$

L'effet de la température est inverse de celui observé dans l'acide sulfurique

(3) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1473; *Trans. Electrochem. Soc.*, **69**, 1936, p. 629.

qui polit également le nickel ([4]). Ainsi à 55-60° le polissage est plus difficile à obtenir et exige une tension en général plus élevée. En revanche, à la température ordinaire, le rendement de la dissolution anodique est souvent meilleur que dans l'acide sulfurique (par exemple 75 % dans ClH 3 N et 40 % seulement dans SO_4H_2 30 N).

Le pH des solutions, mesuré avec l'électrode à antimoine, au cours de l'électrolyse, varie peu dans les solutions de $AlCl_3$ qui se trouvent tamponnées, et de NH_4Cl qui forment un sel complexe avec le nickel, sans précipitation d'hydroxyde. Au contraire, dans les solutions de $MgCl_2$ le pH varie notablement, l'hydroxyde précipite et l'électrolyte devient vite inutilisable (tableau II).

Tableau II.

Variation du pH *en cours d'électrolyse.*

	Durée d'électrolyse (mn)	0.	10.	20.	30.	40.
Électrolyte	$AlCl_3$, 2,5 molaire	3,30	3,45	3,60	4,0	4,10
	$MgCl_2$, 5 »	4,50	6,20	6,30	6,30	6,30
	NH_4Cl, 5 »	5,12	5,30	5,80	5,81	5,81

On a examiné aussi les solutions de NaCl, $CdCl_2$ et $ZnCl_2$. Toutes deviennent alcalines pendant l'électrolyse et l'hydroxyde de nickel précipite. Seul l'électrolyte au $CdCl_2$ produit un certain effet de polissage.

Des agents d'addition tels que la glycérine et les composés tensioactifs (dérivés sulfonés des alcools supérieurs, mouillants, etc.) élargissent les limites du domaine de polissage, restreignent la formation d'hydroxydes et diminuent la tendance aux traînées sur l'anode.

Le nickel poli dans ClH, 3 molaire, a un potentiel de + 98 mV dans $NiCl_2$ ou SO_4Ni N à 16°, plus noble de 20 mV que celui du métal poli dans SO_4H_2, ce qui indique un état de passivité. D'ailleurs, la surface ne déplace pas le cuivre de la solution de sulfate de cuivre.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Magnétochimie des complexes de* Cu^{++} *et de* Ni^{++} *quadricovalents.* Note de M. **Jean Ploquin**, présentée par M. Paul Pascal.

Les complexes quadricovalents de Cu^{++} restent paramagnétiques quel que soit leur type de structure : tétraédrique par hybridation sp^3 ou tétragonal et plan par hybridation sp^2d ([1]). Au contraire pour Ni^{++}, le type tétraédrique

([4]) A. W. Hothersall et R. A. F. Hammond, *J. Electrodepositors Techn. Soc.*, 16, 1940, p. 83; *Metal Industry* 58, 1941, p. 424.

([1]) Ploquin, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 18, 1951, p. 130.

est paramagnétique tandis qu'on peut concevoir ([2]) une structure plane diamagnétique. Par suite la magnétochimie devrait permettre de déterminer la structure d'un complexe de Ni^{++} et, par analogie en vérifiant l'isomorphisme des composés, celle des complexes correspondants de Cu^{++}.

En fait dans les séries $MCl_2B_2, 2H_2O$ et MCl_2B_4 ([3]), où M désigne Cu ou Ni et B une des amines hétérocycliques indiquées ci-dessous, les résultats des mesures magnétochimiques sont les suivants :

	$MCl_2B_2, 2H_2O$.		MCl_2B_4.	
B dans	$K_{Cu^{++}}.10^6$.	$K_{Ni^{++}}.10^6$.	$K_{Cu^{++}}.10^6$.	$K_{Ni^{++}}.10^6$.
Pyridine	1 530	4 823	–	–
α Picoline	1 565	4 387	1 516	4 470
β »	1 540	4 730	1 548	4 880
γ »	1 589	4 800	–	4 670
αα′ Lutidine	1 545	–	1 605	4 425
αβ Lutidine	1 538	4 451	–	4 440
α-Phényl-Pyridine	1 570	2 475	–	2 568
Quinoléine	1 541	–	–	2 345
Quinaldine	1 540	2 180	–	–
Acridine	1 529	2 325	–	2 134

Donc si le paramagnétisme de Cu^{++} est sensiblement constant, celui de Ni^{++} diminue quand l'encombrement autour de l'azote coordiné augmente. Ceci peut sembler contraire aux résultats attendus.

On penserait en effet que la possibilité coplanaire des cycles coordinés favoriserait plutôt la structure plane du métal central; effectivement Cox, Webster, Sharatt et Wardlaw ([4]) ont développé des arguments pour une structure plane du chlorure de cuivre-dipyridine. Pour Cu^{++} l'hybridation sp^2d (structure plane) est rendue possible par le transfert préalable d'un électron $3d$ dans une case $4p$. Mais pour Ni^{++}, la structure plane diamagnétique envisagée habituellement ([2]) par hybridation sp^2d suppose les huit électrons $3d$ appariés dans quatre cases $3d$; on impose donc le transfert d'un électron de Ni^{++} normal paramagnétique d'une case $3d$ dans une autre avec renversement du spin; une certaine énergie est donc nécessaire à cette transformation.

Mais l'hybridation sp^2d peut aussi se faire, comme dans le cas de Cu^{++}, après transfert d'un électron célibataire $3d$ dans une case $4p$, ce qui n'exige qu'une très faible énergie. On aura encore la même structure plane mais Ni^{++} sera paramagnétique avec deux électrons célibataires.

([2]) Sugden, *J. of Chem. Soc.*, 1932, p. 246; Cox, Wardlaw et Webster, *ibid.*, 1935, p. 1475; Cox, Pinkard, Wardlaw et Webster, *ibid.*, 1935, p. 459; Jensen, *Z. Anorg. Chem.*, **221**, 1934, p. 6.

([3]) Préparés selon Lang, *Berichte*, **21**, p. 1585; Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.*, **11**, p. 254; **18**, p. 269; Tombeck, *Ann. Chim.*, (7), **22**, p. 129.

([4]) *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 129.

En supposant que les deux électrons célibataires $3d$ ont migré dans deux cases distinctes $4p$, les orbitales valentielles, obtenues par hybridation spd^2 correspondent à un tétraèdre irrégulier paramagnétique.

La diminution du paramagnétisme de Ni^{++} en fonction de l'encombrement stérique peut ainsi traduire des perturbations importantes dans son arrangement électronique au centre du complexe ; mais les mesures magnétiques ne peuvent à elles seules déterminer le type d'hybridation qui fournit les orbitales valentielles.

En réalité, je pense que le paramagnétisme du nickel apparaît intégralement dans les « complexes » tels que $NiCl_2Py_2$, $2H_2O$ parce que les liaisons Ni—N ou Ni—O sont très faibles ou ont un certain caractère électrostatique ; au contraire dans les complexes tels que $NiCl_2$, Acr_4 les liaisons Ni—N sont presque purement covalentes et le paramagnétisme du nickel est fortement dissimulé.

Pour les complexes cupriques, le paramagnétisme du Cu^{++} est à peine dissimulé et ceci d'une façon constante dans la série ; les liaisons Cu—N ou Cu—O sont donc très faibles et presque uniquement de nature électrostatique et, au sens magnétochimique, le cuivre n'est pas complexé et conserve son paramagnétisme ionique. La différence de comportement entre le cuivre et le nickel doit vraisemblablement, comme dans le cas de leurs sels aliphatiques (5) être attribuée à la différence d'électronégativité entre ces deux métaux.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Magnétochimie des sels de cuivre de certains diacides organiques*. Note de Mme **Christiane Vergneau**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note en collaboration avec M. Ploquin (1), j'ai attribué les variations de la dissimulation paramagnétique du cuivre dans les sels des diacides aliphatiques saturés à chaîne normale à la plus ou moins grande facilité avec laquelle le cycle

```
  //O\      /O\\
C<     >Cu<     >C
|  \O/      \O/  |
|________(CH2)n__|
```

peut s'établir. Cette interprétation a les conséquences suivantes qu'il importait de vérifier.

Si l'on augmente le diamètre des sphères d'action d'un ou plusieurs maillons de la chaîne polyméthylénique, en remplaçant par exemple CH_2 par CHBr ou

(5) Amiel, Ploquin et Dixmier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2097 ; Ploquin, *Bull. Soc. Chim.*, (en cours de publication).

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2439.

$CH(CH_3)$ ou $C(CH_3)_2$, la courbe de dissimulation paramagnétique du cuivre en fonction du nombre de maillons de la chaîne $(CH_2)_n$ doit être modifiée dans le sens d'une dissimulation moins marquée quand l'encombrement augmente.

Si l'on impose à la chaîne entre les deux carbones acides une configuration incompatible par une double liaison ou un cycle extérieur, le complexe non électrolyte ne pourra pas se former et le paramagnétisme du cuivre ne devra pas être dissimulé.

J'ai donc préparé et étudié les sels de cuivre des acides mésodibromosuccinique, méthylsuccinique, α et β-méthyladipiques et camphorique d'une part, maléique, fumarique, citraconique et phtalique d'autre part.

Les résultats sont les suivants (*cf.* tableau).

En les transposant sur la courbe de la Note précédente ([1]) on voit que la dissimulation paramagnétique du cuivre a évolué dans le sens prévu.

Sel.	$K_{Cu}.10^6$.	Possibilité géométrique de complexion.
Mésodibromosuccinate $3H_2O$	1705	Nulle
» anhydre	1680	»
Méthylsuccinate (pyrotartrate) $2H_2O$	1423	Très faible
» anhydre	1487	»
α-méthyladipate anhydre	840	Légèrement inférieure à celle du succinate
β-méthyladipate anhydre	825	
Camphorate $5/2\ H_2O$	918	Comme le diméthylglutarate
» anhydre	945	»
Maléate $2H_2O$	1670	Nulle
» $1H_2O$	1695	»
» anhydre	1684	»
Fumarate $3H_2O$	1710	Nulle
» $1H_2O$	1759	»
Citraconate $2H_2O$	1725	Nulle
» anhydre	1693	»
Phtalate $1H_2O$	1569	Très faible ou nulle

La non-complexité du cuivre dans le dibromosuccinate n'est toutefois pas une preuve absolue en faveur de la théorie invoquée. En effet le pK_{A_2} de l'acide est voisin de 3; de ce fait, d'après Amiel, Ploquin et Dixmier ([2]), la tendance du cuivre à se complexer doit être assez faible; associée à un encombrement important, elle explique l'absence de dissimulation du cuivre dans ce composé. Les résultats obtenus avec les autres acides sont plus concluants car la force des acides reste du même ordre que celle des diacides à chaîne normale.

Ces conclusions confirment donc l'interprétation donnée antérieurement des variations de la dissimulation paramagnétique du cuivre dans les sels des diacides aliphatiques saturés.

([2]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2097.

CATALYSE. — *Cinétique générale de l'hydrogénation catalytique en phase liquide sur le nickel de Raney*. Note (*) de MM. **René Heilmann** et **Gabriel de Gaudemaris**, présentée par M. Marcel Delépine.

La diversité d'expression des résultats relatifs aux hydrogénations catalytiques en phase liquide rend ceux-ci difficiles à coordonner ([1]). Aussi certains auteurs ont-ils entrepris une étude cinétique de la réaction dans le cas de l'hydrogénation du noyau benzénique, puis de cycles terpéniques et furaniques ([2]). Nous nous sommes efforcés d'étendre semblable étude à un plus grand nombre de fonctions (éthyléniques, carbonylées simples ou $\alpha - \beta$ non saturées, acétyléniques diverses). Il y avait donc lieu de déterminer l'influence des quantités de catalyseur, le nickel de Raney, dans notre cas, et d'accepteur.

Nous avons constaté, en général, que la quantité d'accepteur n'intervient pas, et que la vitesse est proportionnelle à la masse du catalyseur, celle-ci ne variant pas au cours de la réaction. Nous pouvons poser, si la réaction est de l'ordre 1

$$-\frac{dp}{dt} = mp, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad \operatorname{Log}\frac{p_0}{p} = mt,$$

la courbe représentative de $\operatorname{Log} p_0/p$ étant une droite de pente m. Nous appellerons k le rapport m/π, π étant la masse de catalyseur; la chute de pression étant inversement proportionnelle au volume V de l'appareil, il est facile d'obtenir la constante de vitesse $K = 2,303\,kV$ rapportée à 1 g de catalyseur.

Nous donnons ici les résultats relatifs à des composés à fonction simple, en évaluant P (pression initiale) en kilogrammes par centimètre carré, π (masse de catalyseur) en grammes, v (volume de l'accepteur) en centimètres cubes.

A. Hydrogénations sans solvant. — *Heptène-1 :*

a. $P = 5$, $v = 10 : \pi = 0,230, m = 5,25.10^{-3}$, $k = 22,8.10^{-3}$; $\pi = 0,09$, $m = 1,87.10^{-3}$, $k = 20,9.10^{-3}$.

b. $P = 5$, $\pi \simeq 0,250 : v = 10$, $k = 21.10^{-3}$, $v = 5$, $k = 20,4.10^{-3}$.

c. $\pi \simeq 0,250$, $v = 10 : P = 5$, $k = 21.10^{-3}$; $P = 3$, $k = 19,6.10^{-3}$.

Acétone :

a. $P = 100$, $v = 100 : \pi = 25,52$, $m = 3,46.10^{-3}$, $k = 1,38.10^{-4}$; $\pi = 13,5$, $m = 1,95.10^{-3}$, $k = 1,44.10^{-4}$.

b. $P = 100$, $\pi \simeq 13 : v = 100$, $k = 1,58.10^{-4}$; $v = 200$, $k = 1,33.10^{-4}$.

c, $v = 100$, $k \simeq 12 : P = 150$, $k = 0,67.10^{-4}$; $P = 100$, $k = 0,82.10^{-4}$; $P = 50$, $k = 0,99.10^{-4}$.

(*) Séance du 2 juillet 1951.

([1]) Campbell et Campbell, *Chem. Rev.*, 31, 1942, p. 77.

([2]) Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 272; 70, 1948, p. 3743 et 71, 1949, p. 81, 413, 3765.

Butanone-2. — Première série d'essais :

a. $P = 100$, $v = 100$: $\pi = 28$, $m = 3{,}49.10^{-3}$, $k = 1{,}18.10^{-4}$; $\pi = 14$, $m = 1{,}14.10^{-3}$, $k = 0{,}81.10^{-4}$.

b. $P = 100$, $\pi \simeq 14$: $v = 100$, $k = 0{,}81.10^{-4}$; $v = 200$, $k = 0{,}83.10^{-4}$

c. $v = 100$, $\pi \simeq 14$: $P = 100$, $k = 0{,}77.10^{-4}$; $P = 50$, $k = 0{,}7.10^{-4}$.

Deuxième série d'essais :

a. $P = 5$. $v = 10$: $\pi = 2{,}03$, $m = 4{,}22.10^{-4}$, $k = 2{,}21.10^{-4}$; $\pi = 3{,}09$, $m = 6{,}8.10^{-4}$, $k = 2{,}19.10^{-4}$.

b. $P = 5$. $\pi \simeq 3$: $v = 10$, $k = 2{,}2.10^{-4}$; $v = 20$, $k = 2{,}16.10^{-4}$.

c. $v = 10$, $\pi \simeq 3$: $P = 5$, $k = 2{,}19.10^{-4}$; $P = 3$, $k = 2{,}05.10^{-4}$.

Isobutanal :

a. $P = 5$, $v = 10$: $\pi = 2{,}05$, $m = 4{,}24.10^{-3}$, $k = 2{,}07.10^{-3}$; $\pi = 3{,}26$, $m = 7{,}3.10^{-3}$, $k = 2{,}16.10^{-3}$.

b. $P = 5$, $\pi \simeq 2$: $v = 10$, $k = 2{,}07.10^{-3}$; $v = 5$, $k = 1{,}99.10^{-3}$.

c. $v = 10$, $\pi \simeq 2$: $P = 5$. $k = 2{,}06.10^{-3}$; $P = 3$, $k = 2{,}12.10^{-3}$.

Ainsi donc, dans le cas des composés carbonylés, si la loi proposée est bien suivie en ce qui concerne les influences des quantités de catalyseur et d'accepteur, l'examen du rôle de la pression révèle par contre des écarts importants. La décroissance observée du coefficient k avec l'élévation de la pression initiale montre que l'ordre apparent de la réaction devient inférieur à 1, sans que l'ordre vrai en fasse nécessairement autant : ce fait peut être dû à un ralentissement par les produits de la réaction sans que le mécanisme de cette dernière soit entièrement différent.

B. Hydrogénations avec solvant. — Ces essais ont été effectués jusqu'ici uniquement sur l'acétone et à pression élevée.

1° *Influence de la nature du solvant* ($P = 100$, $\pi \simeq 12$, $v = 100$, solvant 100 cm³); alcool éthylique : $k = 8{,}13.10^{-4}$; alcool méthylique : $k = 13{,}8.10^{-4}$; dioxane : $k = 0{,}85.10^{-4}$; cyclohexane : $k = 0{,}92$; 10^{-4}.

2° *Influence de la quantité du solvant* ($P = 100$, $\pi \simeq 12$). — *a. Alcool éthylique.* — 100 cm³ pour $v = 100$: $k = 8{,}13.10^{-4}$; 100 cm³ pour $v = 50$: $k = 5{,}08.10^{-4}$; 50 cm³ pour $v = 150$: $k = 5{,}13.10^{-4}$.

b. Dioxane. — 100 cm³ pour $v = 100$: $k = 0{,}85.10^{-4}$; 100 cm³ pour $v = 50$: $k = 0{,}50.10^{-4}$; 50 cm³ pour $v = 150$: $k = 0{,}58.10^{-4}$.

Il résulte de ces deux séries d'essais que, si les alcools augmentent la vitesse, le dioxane et le cyclohexane paraissent la diminuer; dans tous les cas, la vitesse maxima semble devoir être obtenue avec des volumes voisins de solvant et d'acétone.

3° *Influence de la pression sur les hydrogénations en présence de solvant.* — 100 cm³ d'alcool éthylique pour 100 cm³ d'acétone, π, $\simeq 12$:

$P = 50$, $k = 6{,}17.10^{-4}$; $P = 100$, $k = 4{,}84.10^{-4}$; $P = 150$, $k = 4{,}20.10^{-4}$.

Ici encore, l'ordre apparent semble diminuer avec l'élévation de la pression initiale, cet effet étant plus accentué qu'avec une cétone pure.

Les détails expérimentaux et la généralisation de cette étude à d'autres fonctions, et à d'autres catalyseurs, feront l'objet de publications ultérieures.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Chimiluminescence des décompositions explosives d'azoture de chlore* N_3Cl *et de chlorure d'azote* NCl_3. *Mécanismes de ces réactions.* Note (*) de M. **Guy Pannetier**, présentée par M. Paul Pascal.

La décomposition explosive de ces deux composés pris à l'état gazeux peut être amorcée par une simple étincelle. Leurs émissions spectrales sont constituées par des fonds continus très intenses, s'étendant de l'ultra-violet au rouge. La cinétique de ces réactions correspond donc à un véritable éclatement de la molécule, soit $N_3Cl \rightarrow 3N + Cl$ pour l'azoture de chlore, soit $NCl_3 \rightarrow N + 3\ Cl$ pour le chlorure d'azote

L'étude spectrographique des phénomènes de chimiluminescence accompagnant la destruction de l'azoture de chlore N_3Cl et du chlorure d'azote NCl_3, n'avait pas été abordée jusqu'ici. D'un autre côté, par similitude avec la combustion de l'ammoniac et la décomposition de l'acide azothydrique, où l'on observe le radical NH, il paraissait assez naturel de chercher à mettre en évidence le radical inconnu NCl en étudiant l'explosion de l'une ou l'autre de ces deux combinaisons.

Comme nous l'avons rappelé dans une précédente Note (¹), l'obtention d'un cliché nécessite de 10^3 à 10^4 explosions se succédant assez rapidement dans le temps. Un dispositif mécanique permet donc d'assurer automatiquement les trois opérations suivantes : introduction de 10 à 20 cm^3 de gaz frais dans un tube d'axe parallèle à celui du spectrographe; amorçage de la décomposition explosive du contenu par une étincelle quand le tube est fermé; et enfin évacuation des produits de combustion de façon à préparer le tube pour le renouvellement de l'opération. Chaque cycle dure un peu moins d'une seconde et quelques heures suffisent pour obtenir un résultat.

L'azoture de chlore utilisé est préparé (²) en faisant tomber goutte à goutte sur de l'acide borique en poudre une solution saturée d'azoture de sodium N_3Na dans de l'eau de Javel à 40-45°. Le gaz N_3Cl est consommé au fur et à mesure de sa production en vue d'éviter les risques d'accidents. Par contre la préparation du chlorure d'azote par action du chlore sur une solution de chlorure d'ammonium se fait avec un trop mauvais rendement pour que le mélange chlorure d'azote-chlore puisse être utilisé tel quel. On condense donc par refroidissement avec de la glace une petite quantité de NCl_3, puis on l'évapore ensuite. Dans l'un et l'autre cas NCl_3 et N_3Cl sont séchés par contact avec du chlorure de calcium. Seule la déshydratation de l'azoture de chlore est achevée sur une colonne d'anhydride phosphorique.

(*) Séance du 25 juin 1951.

(¹) G. Pannetier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 897.

(²) Raschig, *Ber.*, 41, 1908, p. 4194.

Les spectres obtenus sont les mêmes pour les deux molécules N_3Cl et NCl_3. Ils correspondent à une émission continue intéressant aussi bien le visible que l'ultraviolet. Son maximum d'intensité se situe vers 5 000-5 500 Å, ce qui donne à l'explosion une couleur blanc jaune bleuâtre. Lorsque les gaz sont parfaitement déshydratés, l'émission est limitée à ce « continuum ». Aucune autre raie ou bande n'est visible quelle que soit la durée de la pose. Le radical NCl, s'il existe, n'intervient donc pas de façon visible dans les mécanismes de destruction de ces composés. Cependant les résultats obtenus nous apportent au moins une donnée relative à la cinétique de décomposition des molécules NCl_3 et N_3Cl sous l'action de l'étincelle. Ces composés éclatent en leurs constituants; soit que l'on ait $N_3Cl \rightarrow 3N + Cl$ pour l'azoture de chlore, soit $NCl_3 \rightarrow N + 3Cl$ pour le chlorure d'azote. Les réactions de recombinaisons des atomes.

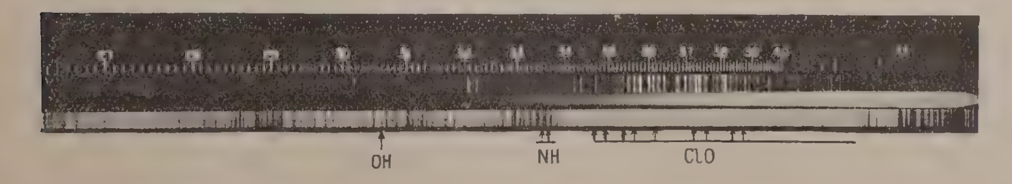
$$N + N \rightarrow N^2 + h\nu \quad \text{ou} \quad N + N(+M) \rightarrow N^2(+M) + h\nu$$

et

$$Cl + Cl \rightarrow Cl^2 + h\nu \quad \text{ou} \quad Cl + Cl(+M) \rightarrow Cl^2 + M + h\nu$$

qui ont lieu après la destruction des molécules originelles, sont responsables du fond continu observé et de leur identité.

De plus, lorsqu'on envoie dans l'éclateur, un mélange d'azoture et de vapeur d'eau, comme tel est le cas lorsqu'on ne déshydrate pas avec assez de soin le produit que l'on utilise, on observe bien encore le même fond continu que lorsqu'il est parfaitement déshydraté, mais il apparaît immédiatement les bandes du radical OH à 3064 Å, celles de NH à 3360 et 3370 Å, et celles de



ClO depuis 4417 jusqu'à 3587 Å ([3]). Ces bandes se surajoutent au fond continu comme on peut le voir sur le spectre ci-dessus. Pour interpréter ce fait deux explications sont possibles : ou bien en phase gazeuse se produit la réaction : $N_3Cl + HOH \rightleftharpoons N_3H + ClOH$ et N_3H se détruit de son côté en donnant NH ([4]) comme nous en avons rendu compte dans une précédente Note, avec une scission de ClOH en ClO et un atome H; ou bien la réaction qui a lieu se passe au moment de l'explosion et est alors une réaction de radicaux libre; dans ce cas on peut interpréter l'existence des radicaux NH,

---

([3]) G. Pannetier et A. G. Gaydon, *Nature* (London), **161**, 1948, p. 242.

([4]) G. Pannetier, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 897.

soit par $N + H_2O \rightarrow NH^* + OH^*$, soit par $N + H \rightarrow NH^*$, soit encore par $N + OH^* \rightarrow NH^* + O$.

De même, celle des radicaux ClO peut se justifier par l'action du chlore atomique libéré dans la décomposition de l'azoture soit sur la vapeur d'eau, soit sur le radical oxhydrile résultant de sa dissociation. On a alors : Soit : $Cl + H_2O \rightarrow ClO^* + H_2$; soit : $Cl + OH^* \rightarrow ClO^* + H$.

La seconde de ces interprétations paraît être la plus vraisemblable, surtout en ce qui concerne la justification du radical ClO, car on n'a jamais pu mettre en évidence la formation de ClO^* dans la décomposition de l'acide hypochloreux.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage potentiométrique des mélanges de bromures et thiocyanates alcalins.* Note (*) de M. **Claude Léon**, présentée par M. Paul Pascal.

Le dosage potentiométrique du mélange des ions bromure et thiocyanique, sous forme de bromure et de thiocyanate d'argent, en présence d'une électrode d'argent n'est pas possible en raison de la faible différence de solubilité qui existe entre ces deux sels :

$$S_{BrAg} = 10^{-12,3}, \qquad S_{SCNAg} = 10^{-11,9}.$$

Des méthodes de séparation préalable ont été proposées :

A. Précipitation du thiocyanate cuivreux en solution bisulfitique [1].

B. Élimination de l'ion thiocyanique par oxydation, soit par le permanganate [2], soit par l'eau oxygénée [3].

La *méthode* A nécessite évidemment une filtration; la *méthode* B donne des résultats incertains, soit que la décomposition de l'ion thiocyanique soit incomplète, soit qu'il y ait décomposition partielle du bromure.

Nous avons utilisé la méthode proposée par P. Deschamps [4] pour le dosage simultané chlorure-bromure et qui consiste à opérer en milieu eau-acétone.

On voit que s'il n'y a dans l'eau qu'un saut de potentiel correspondant à une précipitation simultanée du bromure et du thiocyanate d'argent (courbe I), il n'en est plus de même dans l'acétone à 80 % où apparaissent deux vagues distinctes; la première correspondant à la précipitation du bromure d'argent, la seconde à celle du thiocyanate (courbes II et III).

Dans des mélanges synthétiques de bromure de potassium et de thiocyanate

---

(*) Séance du 2 juillet 1951.

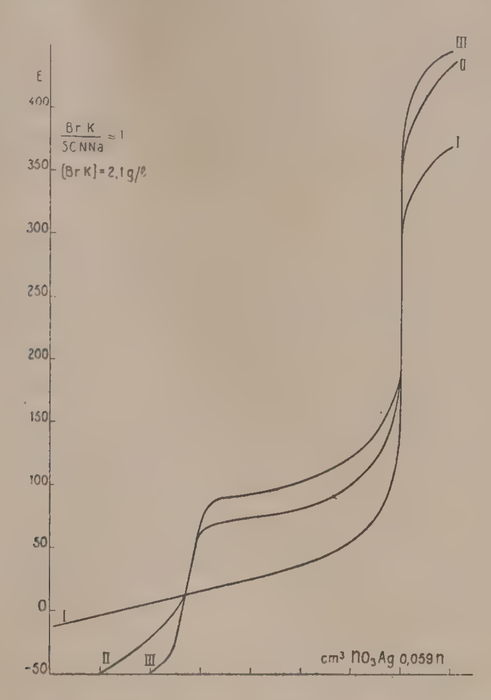
(1) Stanley Kettle, *Chem. Analyst.*, **16**, n° 2, 1927, p. 61.

(2) Shchigol, *Zavodskaya Laboratoriya*, **13**, n° 10, 1947, p. 1178.

(3) Brunner-Means-Zappert, *J. Soc. Mot. Pict. Eng.*, Juillet 1949, p. 26.

(4) *Comptes rendus des Journées Internationales de l'analyse et des essais*, novembre 1950 (à paraître).

de sodium dans l'acétone à 80 %, nous avons pu doser 0,021 g : l de bromure dans une solution contenant 1,77 g : l de thiocyanate aussi bien que 0,077 g : l de thiocyanate en présence de 2,17 g : l de bromure.



I. Dans l'eau. — II. Dans l'acétone 80 %. — III. Dans l'acétone 90 %.

Nous avons mesuré la solubilité apparente des bromures et thiocyanates d'argent dans l'acétone à 80 %, c'est-à-dire le produit de solubilité correspondant au point d'équivalence, tel qu'il se présente pratiquement au cours d'un dosage effectué sans précautions spéciales.

Des solutions acétoniques des deux sels alcalins ont été précipitées par le nitrate d'argent en suivant les variations de potentiel de l'électrode d'argent. Nous avons déterminé le potentiel correspondant au point d'équivalence, point où le rapport différentiel $\Delta E/\Delta c$ est maximum (Δc correspond à une goutte de nitrate d'argent 0,005 N).

Les résultats sont les suivants (par rapport à l'électrode de calomel saturée) :

$$\left[\frac{\Delta E}{\Delta c}\right]_{max} \text{ pour BrAg : } \quad E = 0,186 \text{ V},$$

ce qui conduit successivement à

$$[Ag^+] = 10^{-6,17} \quad \text{et} \quad [Ag^+][Br^-] = 10^{-12,34};$$

$$\left[\frac{\Delta E}{\Delta c}\right]_{max} \text{ pour SCNAg : } \quad E = 0,250 \text{ V},$$

$$[Ag^+] = 10^{-5,09} \quad \text{et} \quad [Ag^+][SCN^-] = 10^{-10,18}.$$

Comme on le voit, la différence de solubilité entre le bromure d'argent et le thiocyanate est notable dans l'acétone à 80 % et le dosage s'effectue avec une précision de 1 % puisque $S_1 = 10^{-2} S_2$. Concentrations et activités ont été confondues.

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés de la zircone fondue au four solaire.* Note (*) de MM. **Félix Trombe**, **Marc Foëx** et **Jean Wyart**, présentée par M. Paul Lebeau.

Bien que très réfractaire (F 2680° C), la zircone peut être facilement fondue au four solaire sans précautions spéciales, par suite de son facteur d'absorption élevé. Il est possible, par un déplacement du produit sous le rayonnement, ou encore par apport de matière ([1]), de réaliser une fusion continue et d'obtenir ainsi, avec un four solaire de 2 kW, des pièces céramiques réfractaires de plusieurs centaines de grammes, la vitesse de fusion atteignant 250 g : h. Pendant cette opération les impuretés de la zircone sont en grande partie volatilisées.

Les pièces de zircone fondue présentent la remarquable propriété de pouvoir être soudées entre elles par une fusion locale identique à une soudure autogène. Une telle opération semblait particulièrement difficile à effectuer sur la zircone en raison de la transformation que présente cet oxyde à haute température ([2]).

Afin de rechercher l'origine de ce phénomène, nous avons effectué une étude dilatométrique comparée d'un échantillon de zircone fondue au four solaire et d'une céramique de zircone frittée à 1800° C. L'utilisation d'un comparateur optique, type George et Tardy, nous a permis de mesurer les variations de longueur des éprouvettes de zircone jusqu'à 2000° C.

Dans les deux cas on observe, à température ascendante, la contraction classique, le phénomène inverse ayant lieu au refroidissement avec un certain retard (*fig.* 1). Les changements de longueur observés sont cependant bien plus faibles pour le produit fondu que pour le produit fritté, de plus ils ont lieu à plus basse température.

L'absence de craquelure dans les pièces de zircone fondue et leur solidité peut s'expliquer de la façon suivante :

Dans les deux cas (zircone fondue ou zircone frittée), la transformation dilatométrique agit pour compenser le retrait de l'oxyde au refroidissement.

Néanmoins, pour la zircone frittée, l'importance de l'anomalie dans un intervalle de température relativement restreint entraîne la rupture des céramiques. Les pièces de zircone fondue, présentant une anomalie plus faible, conservent

---

(*) Séance du 2 juillet 1951.

([1]) F. Trombe, M. Foëx et C. Henry La Blanchetais, *Comptes rendus*, 216, 1948, p. 83.

([2]) F. Ganbey et G. Chaudron, *XIVe Congrès Chimie industrielle*, Paris, 1934.

leur cohésion tout en bénéficiant, dans l'ensemble, de l'effet compensateur qu'elle apporte.

Le passage de la zone de transformation est accompagné aussi d'une importante anomalie électrique (*fig.* 2). Cette anomalie, à peu près aussi grande pour la zircone fondue que pour la zircone frittée, se traduit, à température ascendante, par une augmentation considérable de la conductibilité électrique (de l'ordre de 20 fois). Ce phénomène, à notre connaissance, n'avait pas encore été signalé.

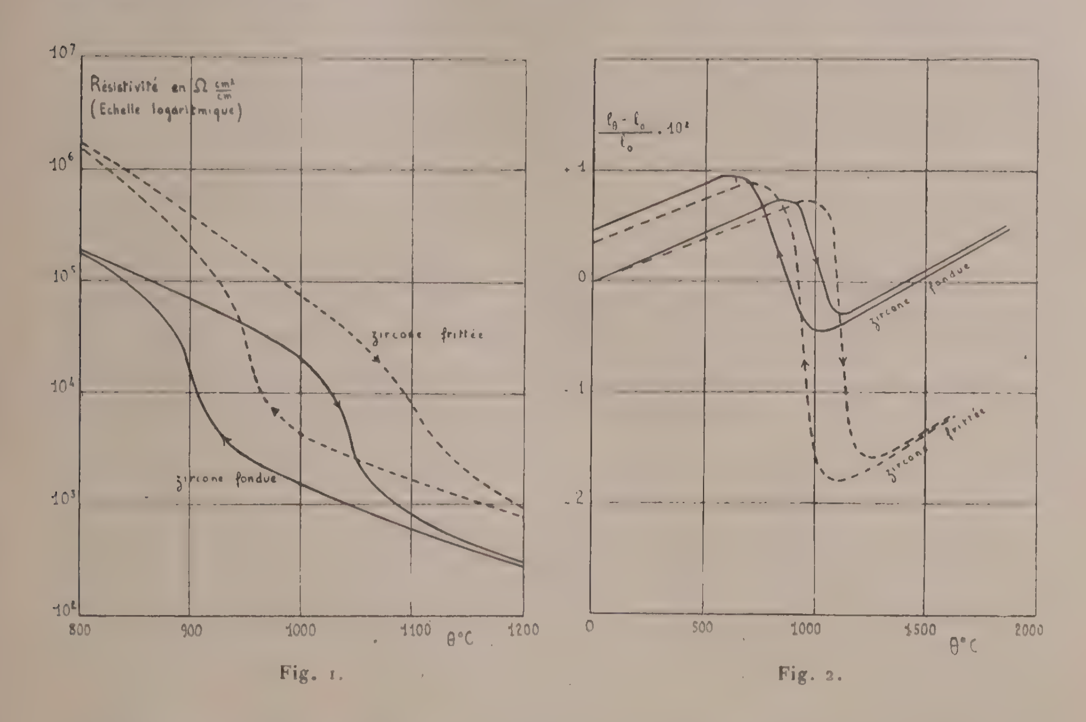


Fig. 1.

Fig. 2.

Des franchissements répétés de la zone de transformation entraînent un allongement notable de l'échantillon fondu et une augmentation importante de l'anomalie dilatométrique dont la valeur se rapproche de celle obtenue pour les échantillons frittés.

Il semblerait que la zircone fondue au four solaire subit une sorte de trempe empêchant, en partie, à basse température, sa transformation; néanmoins l'analyse aux rayons X (effectuée à l'aide de spectres Debye-Scherrer sur le produit fondu pulvérisé), n'a permis de mettre en évidence, à la température ordinaire, que la seule forme monoclinique de la zircone (baddeleyite); d'autre part, les formes hexagonales ou vitreuses décrites par Cohn [3] n'ont pu être observées.

([3]) *Trans. Electrochem. Soc.*, 68, 1935, p. 25.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relation entre l'hétérogénéité de la déformation plastique du fer et la valeur de son écrouissage critique. Application à la préparation de cristaux uniques.* Note (*) de MM. **Michel Mouflard** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Albert Portevin.

Nous avons montré dans une Note précédente (¹) qu'il existe deux valeurs caractéristiques de l'allongement dans la déformation par traction simple d'une éprouvette de fer présentant le phénomène de Piobert-Luders. La première, *a*, correspond à la limite élastique dite supérieure, la seconde, *b*, à l'allongement au delà duquel la déformation devient homogène.

Nous avons conclu qu'il est impossible de donner par traction simple un allongement homogène inférieur à *b* % à une bande de métal subissant le phénomène de Piobert-Luders : on obtient uniquement des plages déformées à des taux égaux à *a* % ou *b* %.

L'objet de cette Note est d'étudier les conséquences de cette répartition irrégulière de la déformation au point de vue de la préparation des cristaux uniques de fer par la méthode dite d' « écrouissage critique » (²).

Celle-ci consiste à faire subir par traction simple à une éprouvette de métal, primitivement recristallisée à grain fin (recuit préliminaire), un léger écrouissage homogène dit critique E_c suivi d'un traitement prolongé de recristallisation à une température un peu inférieure à A_3. La difficulté de former des cristaux uniques de grandes dimensions provient du fait que la valeur de E_c est de l'ordre de grandeur de *b*. Aussi, pour que l'écrouissage critique E_c s'exerce de façon uniforme sur la longueur totale de l'éprouvette, il est nécessaire, dans le cas où il y a déformation par lignes de Piobert-Luders, que la valeur de l'écrouissage critique soit au moins égale ou mieux supérieure à la valeur de *b*.

Nous avons donc examiné les facteurs susceptibles de modifier, pour un métal donné, les valeurs de E_c et *b* % et recherché s'il existe une relation entre elles.

Les valeurs de *a* et *b* observées au cours de la traction critique dépendent, non seulement de la composition chimique ainsi que beaucoup d'auteurs l'ont indiqué déjà, mais surtout de la succession des traitements mécaniques (laminage) et thermiques antérieurs conduisant à l'état initial à grain fin et aussi de la durée de vieillissement à la température ambiante du fer recristallisé à grain fin avant la traction critique. En effet, si *a* est toujours très faible (0,3 % environ), *b* est d'autant plus grand que le taux de laminage

---

(*) Séance du 2 juillet 1951.

(¹) M. Mouflard et P. Lacombe, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1500.

(²) C. A. Edwards et L. B. Pfeil, *J. Iron and Steel*, **109**, 1924, p. 129.

avant le recuit préliminaire et la durée ou la température de ce recuit sont plus faibles. Il semble donc que la valeur de b soit liée à une subsistance partielle de l'énergie interne emmagasinée par le métal au cours de sa déformation plastique. Le tableau I donne les valeurs de b mesurées après recuit de 12 h à différentes températures et pour différents taux d'écrouissage par laminage.

TABLEAU I.

Taux de laminage (%) avant recuit	25.	44.	68.	82.
Température du recuit préliminaire.				
550°	0,92	2,5	4,2	11,0
760	1	1,1	1,5	2,5
950	0,7	0,6	1	1

L'écrouissage critique E_c, au contraire, est d'autant plus faible que l'écrouissage avant le recuit préliminaire est plus élevé (tableau II), c'est-à-dire que l'énergie interne emmagasinée par le métal est plus grande. Ainsi la limite de déformation hétérogène b et l'écrouissage critique E_c sont deux caractéristiques variant en sens inverse.

TABLEAU II.

Valeur de l'écrouissage critique pour un recuit préliminaire de 20 h à 880°C. après laminage à différents taux.

$\frac{S - S_0}{S_0}$	25	44	68	82
E_c	$>$4,5%	3,5	2%	1,9%

En conclusion, l'obtention de cristaux uniques de grandes dimensions est étroitement liée à la succession des traitements mécaniques et thermiques antérieurs à la traction critique. Ceux-ci doivent être adaptés à la condition $E_c \geq b$ %. D'après les résultats précédents, il semblerait donc préférable de choisir les traitements préliminaires donnant une grande marge de sécurité, c'est-à-dire tels que E_c soit nettement supérieur à b. Les plus faibles taux de laminage avant recuit préliminaire sembleraient donc plus judicieux. Cependant dans ce cas, on se heurte à une nouvelle difficulté. La dimension moyenne du grain après recuit préliminaire, plus grossière que pour les forts écrouissages, associée à une valeur plus élevée de l'écrouissage critique provoque, au cours de la traction critique, une « peau de crapaud » préjudiciable à la croissance régulière des gros cristaux. Il est donc préférable d'adopter les traitements mécaniques et thermiques tels que E_c et b soient voisins. Nous avons ainsi obtenu des éprouvettes plates

de 0,5 mm d'épaisseur, de grande surface (15 × 2 cm) rigoureusement monocristallines après laminage préliminaire de 80%, recuit de 12 h à 950°, écrouissage critique de 2 % et recuit de recristallisation de 72 h à 880°.

MÉTALLOGRAPHIE. — *A propos de la corrosion intergranulaire des austénites inoxydables*. Note de MM. **Louis Colombier** et **Joseph Hochmann**, transmise par M. Pierre Chevenard.

L'un de nous a présenté, il y a quelques années [1], l'hypothèse de concentrations d'éléments dans les joints des grains, lorsque l'acier a été porté à haute température. Ces concentrations proviennent des effets de tension superficielle analogues à ceux qui ont été décrits par Gibbs. Il interprétait ainsi les phénomènes de surchauffe dans les aciers. Il a développé cette théorie dans des publications ultérieures, confirmé son application à la surchauffe et à la fragilité de revenu des aciers [2] et montré qu'elle pouvait expliquer plusieurs autres observations, telles que l'étalement de la transformation martensitique en son début et les phénomènes réversibles observés par W. J. Harris et M. Cohen sur la variation des quantités d'austénite résiduelle en fonction de la température de chauffage avant trempe. Il a introduit la notion de « déshomogénéisation » dans les solutions solides [3].

Les mêmes phénomènes de ségrégations dans les joints des grains ont été observés dans les ferrites au chrome pour lesquelles les aspects micrographiques particuliers et les phénomènes de corrosion intergranulaire après traitement à 1200° sont bien expliqués par cette théorie [4].

La notion de « déshomogénéisation » appliquée aux austénites au chrome-nickel permet également une bonne interprétation de quelques faits imparfaitement éclairés jusqu'ici. L'aspect micrographique de certaines de ces austénites complexes carburées suggère une hétérogénéité de composition à l'intérieur des grains. C'est ainsi que l'on remarque, sur la figure ci-jointe, qui représente la structure d'un acier au chrome-nickel, du type 18/8, avec addition de tungstène, traité par chauffage à 1150°, puis refroidi rapidement, une zone blanche entourant chaque grain, tandis qu'à l'intérieur, il reste de nombreux carbures non dissous. On peut expliquer cet aspect par un appauvrissement en carbone de la zone blanche, en dessous de la limite de solubilité; cet appauvrissement se comprend très bien si

---

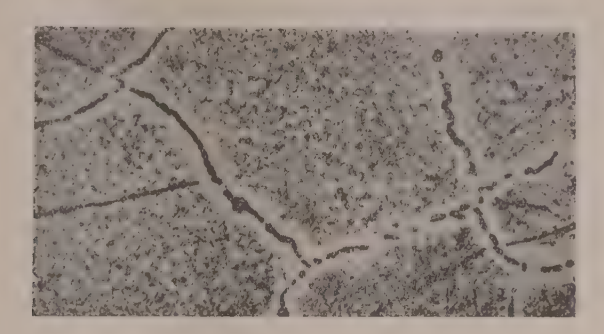
(1) L. Colombier, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 999.

(2) *Bulletin Cercle d'études des Métaux*, 4, 1946, p. 229 et 3887.

(3) *Homogénéisation et déshomogénéisation dans les aciers* (*Semaine d'Étude de la physique des métaux C. N. A. M.*, Paris, 1949, p. 91-103; *Métaux et Corrosion*, 25, 1950, p. 295-307.)

(4) J. Hochmann, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1950; *Bull. C. E. M.*, 5, 1950, p. 221-281.

l'on admet que le carbone est concentré dans les joints eux-mêmes, aux dépens de la zone voisine, par les effets de tension superficielle que nous avons supposés.



Micrographie au grossissement 600 d'une austénite complexe (C 0,30; Cr 18; Ni 8; W 4 %) traitée à 1150° avec trempe à l'eau. (Attaque oxalique électrolytique.)

Cette même ségrégation du carbone dans les joints nous fournit une explication de certains phénomènes de corrosion intergranulaire de ce type d'aciers inoxydables. On sait que ces aciers, chauffés à haute température (950 à 1150°), puis maintenus vers 500 à 800°, deviennent sensibles à des attaques par certains réactifs qui désagrègent le métal en dissolvant sélectivement les parties extérieures des grains. Ces attaques s'observent, en particulier, dans les parties voisines des cordons de soudure qui, lors de l'opération de soudage à l'arc ou au chalumeau ont été précisément portées à des températures de cet ordre même pendant très peu de temps.

Cette corrosion intergranulaire est expliquée par la précipitation de carbures de chrome dans les joints des grains avec appauvrissement en chrome de la zone contiguë qui devient ainsi attaquable. Pour des maintiens dans la zone de sensibilisation assez prolongés, cette théorie a reçu des appuis incontestables, d'une part à la suite de l'isolement par voie chimique du carbure de chrome, d'autre part à la suite de la mise en évidence des hétérogénéités par les méthodes magnétométriques de M. Chevenard et de ses collaborateurs (5) sur des austénites ferromagnétiques riches en nickel.

Pourtant, si l'on admet l'homogénéité de l'austénite initiale, on se représente mal comment, dans un temps très court de maintien dans la

---

(5) X. Waché, *Sur quelques facteurs de la résistance au fluage des alliages austénitiques tenaces à chaud* (*Congrès de l'Association pour l'Encouragement à la recherche aéronautique*, 24-26 janvier 1951); P. Chevenard et X. Waché, *Sur quelques phénomènes d'ordre physicochimique et structural qui affectent la résistance mécanique aux températures élevées des austénites tenaces à chaud* (*Schweiz-Verband für die Materialprüfungen der Teknik*, 171 *Diskussiontag*, 20 avril 1951, Zürich).

zone dangereuse, comme cela se produit en particulier dans la soudure à l'arc, il peut y avoir une diffusion aussi instantanée du carbone et du chrome, surtout à des températures relativement basses.

Au contraire, si l'austénite est hétérogène et si le carbone est déjà concentré dans les joints, avant le revenu de sensibilisation il peut précipiter *in situ*, sans avoir besoin de diffuser. Dans la phase tout à fait initiale du phénomène, cette précipitation pourrait se faire, soit sous forme de carbure de chrome aux dépens du chrome immédiatement voisin, soit sous forme de carbure de fer ou même de carbone, la grande corrodabilité pouvant être alors expliquée par l'état de tension que provoque cette précipitation. Ce n'est que lors de maintiens plus prolongés que le chrome pourrait, à son tour, diffuser grâce à la rupture d'équilibre que provoque la précipitation initiale.

Ainsi, nous pensons que la théorie de la déshomogénéisation des solides aux températures élevées permet une compréhension satisfaisante de la phase initiale du processus de sensibilisation des aciers austénitiques. Cette sensibilisation peut avoir lieu, suivant la théorie exposée, sans faire intervenir des phénomènes de diffusion; il est possible ainsi d'éviter une des faiblesses de la théorie de déchromisation généralemçnt admise.

MÉTALLURGIE. — *Étude de l'homogénéisation des ségrégations dendritiques de phosphore et d'arsenic dans les aciers au carbone*. Note (*) de M. **André Kohn**, présentée par M. Albert Portevin.

La méthode autoradiographique convient particulièrement bien pour distinguer dans les aciers la ségrégation du phosphore, de celle de l'arsenic. Elle a permis de montrer que la diffusion du phosphore au sein du métal peut être réalisée par un recuit convenable, tandis que celle de l'arsenic est plus difficile à obtenir.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué les conditions d'utilisation de la méthode autoradiographique pour l'étude des ségrégations dans les alliages métalliques, notamment dans les aciers. La technique opératoire en a été précisée dans une autre publication [2]. Cette méthode a été employée pour l'étude de l'homogénéisation par diffusion des ségrégations dendritiques de phosphore et d'arsenic dans les aciers.

Conditions des essais. — Les essais ont porté sur trois lingots d'acier au carbone, d'un poids d'environ 5 kg, ayant la composition chimique suivante :

(*) Séance du 2 juillet 1951.

[1] A. Kohn, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2201.

[2] A. Kohn, *Revue de Métallurgie*, 48, 1951, p. 219-235.

Lingot.	C.	P.	S.	Mn.	Si.	Al.	As.
A.....	0,38	0,094	0,019	0,020	0,33	0,10	–
B.....	0,57	0,016	0,020	0,013	0,21	0,25	0,100
C.....	0,41	0,091	0,029	0,014	0,27	0,30	0,107

Le phosphore et l'arsenic ont été activés par irradiation en neutrons lents dans la pile atomique de Châtillon. Les sections efficaces de capture de ces deux éléments et les périodes des radioéléments obtenus ont conduit à opérer de la façon suivante : le radiophosphore a été introduit dans les fusions sous forme de ferrophosphore à 17 % P, irradié pendant 20 jours. L'activation de l'arsenic a été réalisée à l'intérieur même des échantillons traités et préparés, par irradiation de 2 jours. Dans ces conditions, il a été possible d'étudier séparément, sur les mêmes échantillons (lingot C), la ségrégation de l'arsenic et celle du phosphore, l'arsenic ayant été activé après disparition de l'activité du phosphore.

Les lingots ont été obtenus dans un petit four à haute fréquence par fusion de fer Armco, recarburation et additions de ferrophosphore radioactif et de ferroarsenic; le métal s'est solidifié très lentement dans le creuset même du four. Dans les lingots ainsi obtenus, on a découpé des plaquettes d'environ 2 cm^2 de surface et 2 mm d'épaisseur, qui furent chauffées pendant des durées variables (entre 2 et 70 h) à 1125, 1200, 1275°, en atmosphère confinée pour empêcher l'oxydation et limiter la décarburation.

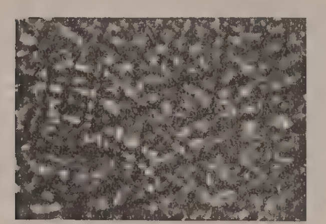
Résultats. — L'examen des autoradiographies obtenues sur ces trois lingots confirment que la vitesse d'homogénéisation est d'autant plus grande que la température de recuit est plus élevée, et montre que l'arsenic diffuse beaucoup plus lentement que le phosphore. Ce résultat, qui apparaît nettement lorsque l'on compare les autoradiographies des lingots A et B, est mis en évidence de façon caractéristique par la comparaison des deux séries d'autoradiographies du lingot C.

Les images de la ségrégation du phosphore obtenues sur des plaquettes témoins de ce lingot n'ayant pas subi de recuit, sont légèrement plus contrastées que celles représentant la ségrégation de l'arsenic (ce dernier élément émet un rayonnement γ qui crée un voile de fond parasite). Mais toutes les autoradiographies réalisées sur les plaquettes traitées montrent des images plus floues dans le cas du phosphore, que dans celui de l'arsenic. En particulier, après 16 h à 1275°, 32 h à 1200° ou 70 h à 1125°, la ségrégation du phosphore est très affaiblie, tandis que celle de l'arsenic est encore nettement visible (*voir* figures). Après 70 h à 1275° ou 1200°, l'homogénéisation du phosphore est pratiquement complète, alors que la ségrégation de l'arsenic, bien que très atténuée, est encore discernable.

Ces résultats sont en accord avec les données que l'on possède actuel-

lement sur les dimensions atomiques relatives du phosphore et de l'arsenic. L'arsenic ayant en effet un diamètre atomique, plus grand que celui du phosphore, on peut penser que sa vitesse de diffusion est plus faible.

Acier C : Sans recuit d'homogénéisation.



Ségrégation du phosphore.

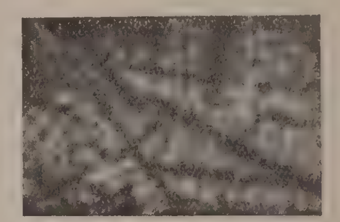


Ségrégation de l'arsenic.

Acier C : Après recuit de 16 heures à 1275°.



Ségrégation du phosphore.



Ségrégation de l'arsenic.

Notons qu'à l'occasion de cette étude, nous avons constaté que les réactifs macrographiques classiques aux sels de cuivre (Stead, Dickenson, Humphrey) donnent des images analogues sur des aciers présentant des ségrégations de phosphore ou d'arsenic.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'urée avec l'ester cétoparaconique.* Note (*) de MM. **Henry Gault** et **Michel Suquet**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que la condensation de l'urée avec un aldéhyde acyclique ou aromatique et un ester β-cétonique (oxalacétique ou acétylacétique) conduit à des esters cétopyrimidine-mono- et dicarboxyliques ([1]), ([2]). Nous avons cherché à appliquer cette réaction au système urée-ester cétoparaconique

$$C_2H_2O_2 \left\langle \begin{array}{l} CH-COOC_2H_5 \\ | \\ CO \end{array} \right. \qquad (I)$$

(*) Séance du 2 juillet 1951.

([1]) Biginelli, *Gazzetta chimica italiana*, 23, 1893, p. 360-516.

([2]) Folkers, Harwood et Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3751.

produit de la condensation ester oxalacétique-formaldéhyde. Nous avons ainsi obtenu, entre autres, le sel d'ammonium (II) de l'ester-acide céto-2 tétrahydro-1.2.3.4 pyrimidine-dicarboxylique-5.6 (III), dont la formation s'explique comme suit : ouverture de la chaîne lactonique de l'ester (I) sous l'action de l'ammoniac engendré par la décomposition partielle de l'urée, puis double élimination d'eau

$$\underset{(I)}{\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C \quad CH_2 \\ \| \qquad \rangle O \\ C \quad CO \\ | \\ OH \end{array}} + NH_3 + H_2O \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ C-COOC_2H_5 \\ \| \\ C-COONH_4 \\ | \\ OH \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array} \xrightarrow[-2H_2O]{} \underset{(II)}{\begin{array}{l} HN-CH_2 \\ \;|\qquad | \\ OC \quad C-COOC_2H_5 \\ \;|\qquad \| \\ HN-C-COONH_4 \end{array}}$$

Dans les conditions expérimentales que nous décrivons ci-après, il peut, en outre, se former simultanément une petite quantité d'ester cétiminoparaconique

$$\underset{(IV)}{C_2H_2O_2\left\langle \begin{array}{l} CH-COOC_2H_5 \\ | \\ C=NH \end{array}\right.}$$

par élimination d'eau entre la molécule d'ammoniac et le carbonyle cétonique.

Modes opératoires. — 1. On chauffe au bain d'huile à 115°, sous agitation et jusqu'à fusion pâteuse, un mélange intime de 1 mol d'ester (I) et de 1 mol d'urée secs. On maintient ensuite le chauffage pendant 6 h environ, la température du bain d'huile étant ramenée à 90-105°. On observe pendant l'opération un dégagement de gaz (CO_2, N_2) et de vapeurs (eau, alcool). La pâte résiduaire est ensuite traitée par l'alcool absolu au reflux. La cétimine (IV) se dissout tandis que la pyrimidine (II) reste insoluble. On essore la suspension bouillante et lave l'insoluble à l'alcool absolu bouillant. La cétimine (IV) cristallise par refroidissement des solutions alcooliques. Le rendement en (II) est de 26 % et en (IV), recristallisé dans l'eau, de 5 à 7 %.

2. On améliore le rendement en pyrimidine (II) en mettant en œuvre 2 mol d'urée pour 1 mol d'ester (I). La fusion, maintenue à 97-110° pendant 2 à 4 h, conduit à un rendement de 53 % en pyrimidine. On n'isole pas de cétimine (IV).

3. On fait passer pendant 30 mn un violent courant d'ammoniac dans l'ester (I) fondu et maintenu à 110-115°. L'opération terminée, on traite le magma pendant 2 à 3 h par l'alcool absolu à reflux. On essore la suspension bouillante, lave avec de l'alcool chaud l'insoluble qui, dans ce cas, est constitué non par la pyrimidine, mais par l'énolate d'ammonium correspondant à l'ester (I). Cétimine (IV) : 5 %.

Ester-acide céto-2 tétrahydro-1.2.3.4 pyrimidine-dicarboxylique-5.6 (III) obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur son sel d'ammonium (II) (F 228-230° inst. avec déc.); il fond à 218° (F inst. avec déc.) et est titrable à la soude N/10. $p_K = 1,9 \pm 0,15$ (à 15°).

A partir de l'acide pyrimidique (III), nous avons effectué une série de

réactions que nous rassemblons dans le tableau synoptique suivant :

```
HN—CH2                HN—CH2                  HN—CH2
 |   |                 |   |                   |   |
OC   C—COOC2H5   →   OC   C—COOC2H5    →     OC   CH
 |   ||                |   ||                  |   ||
HN—C—COOH            HN—C—COOC2H5            HN—C—COOH
  (III)                  (V)                     (VI)
                          |
                          | H2, Ni Raney
                          ↓
                     HN—CH2                  HN—CH2
                      |   |                   |   |
                     OC   CH—COOC2H5   →     OC   CH—COOH
                      |   |                   |   |
                     NH—CH—COOC2H5           HN—CH—COOH
                         (VII)                  (VIII)
```

Ester céto-2 tétrahydro-1.2.3.4 pyrimidine-dicarboxylique-5.6 (V) F 122° (alcool). *Acide céto-2 tétrahydro-1.2.3.4 pyrimidine-carboxylique-6* ou 5 (VI). N'a pu être obtenu rigoureusement pur; F 280-285° (inst. déc.) $p_K = 3,1$ (à 15°). *Ester céto-2 hexahydropyrimidine-dicarboxylique-5.6* (VII). (Ni R 100-135°, 130-150 kg, Rdt 69-75 %) F 114-116° inst. *Acide céto-2 hexahydropyrimidine-dicarboxylique* (VIII) F 264-270° (inst. déc.) $p_{K_1} = 2,95 \pm 0,1$, $p_{K_2} = 4,95 \pm 0,1$ (à 15°). *Ester cétiminoparaconique* (IV) F 150-151°. L'hydrolyse par HCl à 50 % conduit à la cétobutyrolactone caractérisée par sa phénylhydrazone (F 240° inst.).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une modalité réactionnelle particulière des thiopyridones-2 et des thiopipéridones-2 substituées à l'azote.* Note de M. **Jean Renault**, transmise par M. Marcel Delépine.

Contrairement aux dérivés oxygénés correspondants, les N-alcoylthiopyridones-2 et les N-alcoylthiopipéridones-2 se combinent aux halogénures d'alcoyles. Les dérivés d'addition se comportent tantôt comme sulfoniums, tantôt comme ammoniums quaternaires. La constitution de ces corps est discutée.

O. Fischer (1) et J. A. Gautier (2) ont insisté sur l'inaptitude des pyridones-2 et des pipéridones-2 substituées à l'azote à se combiner avec les halogénures d'alcoyles, qui, comme on le sait, se fixent facilement sur l'azote du noyau pyridique. Or nous avons constaté que les thiopyridones-2 et les thiopipéridones-2 N-substituées, s'additionnent, avec facilité, les carbures halogénés, une molécule de thiodérivé s'unissant à une molécule d'halogénure. Cette réaction posait le problème de la structure des dérivés formés.

---

(1) *Ber. D. Chem. Gessel.* 35, 1902, p. 3677.

(2) *Thèse doctorat* (*Sciences*), Paris, 1937.

Si l'on écarte, comme peu probable, une formule carbénium dans laquelle la charge positive serait portée par le carbone 2, deux structures peuvent représenter ces combinaisons : sulfonium (I, I′); ammonium (II, II′).

```
       CH                 CH2                     CH                  CH2
HC/       \CH      H2C/       \CH2         HC/       \CH      H2C/       \CH2
HC\       /C=S+    H2C\       /C=S+        HC\       //C—S—R'  H2C\      //C—S—R'
       N       \R'        N       \R'             N+                   N+
       |                  |            X−         |                    |
       R                  R                       R                    R
      (I)                (I′)                    (II)                (II′)
```

Nous verrons qu'aucune ne peut, à elle seule, rendre compte des propriétés chimiques de ces dérivés.

Du fait de l'inertie des pyridones et pipéridones, la structure (I, I′) paraissait plus probable; d'ailleurs, sous l'action des bases, les thiodérivés halogéno-alcoylés se scindent quantitativement et avec la plus grande régularité en mercaptan R′SH et pyridone-2 ou pipéridone-2, alors que dans de pareilles conditions, les pyridiniums tels que (II, II′) sont seulement résinifiés ([3]). Nous avons cependant constaté une grande différence de stabilité entre les halogénoalcoylates des N-alcoylthiopyridones-2 et ceux des N-alcoylthiopipéridones-2. Les premiers sont stables à l'air et résistent à l'hydrolyse acide; ils ne sont scindés que par les bases fortes (OHNa, OAg_2). Les seconds, au contraire, se décomposent déjà à l'air humide et sont hydrolysés par les acides minéraux ou par les bases même faibles (CO_3HNa).

La structure ammonium quaternaire (II) a été proposée par Michælis ([4]) pour l'iodométhylate de N-méthylthiopyridone (II, $R = R' = CH_3$). Il se fondait sur la pyrolyse de ce dérivé en ICH_3 et en sulfure de méthyle et de pyridyle-2. Or nous avons constaté que la décomposition thermique de l'iodoéthylate de N-méthylthiopyridone-2 ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$) conduit à deux iodures d'alcoyles (ICH_3 et IC_2H_5) et à deux sulfures (sulfure de méthyle et de pyridyle-2 et sulfure d'éthyle et de pyridyle-2). Il en est de même pour l'iodobutylate normal de N-méthylthiopyridone-2. L'argument de Michælis ne peut être retenu comme preuve de la structure « ammonium » des dérivés considérés. Ces expériences peuvent être interprétées par la formation d'ions I^-, $(C_5H_4N)S^-$, R^+, R'^+, qui se recombinent selon leur affinité.

La structure (II) et (II′) ne doit pas cependant être rejetée. Le sulfure d'alcoyle et de pyridyle-2 et le sulfure d'alcoyle et de tétrahydro-3.4.5.6 pyridyle-2 (R′ étant le radical alcoyle) se combinent en effet à l'iodure d'alcoyle (IR) pour donner un dérivé identique à celui obtenu par action de l'iodure

(3) A. Hantzseh et M. Kalb, *Ber. D. Chem. Gesel.*, 32, 1899, p. 3109.
(4) A. Michælis et A. Holken, *Ann.*, 331, 1904, p. 245.

d'alcoyle (IR') respectivement sur la N-alcoylthiopyridone-2 ou la N-alcoylthiopipéridone-2 (R étant le radical fixé à l'azote). De plus, sous l'action du ferricyanure en milieu alcalin, selon Decker ([5]), l'iodométhylate de N-méthylthiopyridone-2 conduit à une N-méthyl-S-méthyl-2 pyridone-6 (F 74°). Ces réactions sont en faveur de la formule ammonium.

Ainsi les halogénoalcoylates de N-alcoylthiopyridones-2 ou de N-alcoylthiopipéridones-2 se comportent tantôt comme des sulfoniums, tantôt comme des ammoniums quaternaires. Une formule telle (I, I'), telle (II, II') est donc insuffisante à elle seule. D'après la théorie de la mésomérie, la charge positive ne serait placée ni sur le soufre ni sur l'azote, mais oscillerait sur la molécule entière. La différence de stabilité existant entre les dérivés de la série insaturée et ceux de la série saturée peut s'expliquer par le fait que les formules mésomères limites (I, I'), (II, II') représentent dans un cas un noyau pyridonique ou pyridique stable et dans l'autre un cycle pipéridonique ou tétrahydropyridique dont la fragilité est bien connue.

Dérivés des N-alcoylthiopyridones-2 (Formule I ou II) :

$C_7H_{10}NSI$ ($R = R' = CH_3, X = I$), F 156°, $C_8H_{12}NSI$ ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $X = I$), F 105°.
$C_{10}H_{16}NSI$ ($R = CH_3$, $R' = C_4H_9n$, $X = I$), F 97°.
$C_8H_{12}NSI$ ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$, $X = I$), F 162°.
$C_9H_{14}NSI$ ($R = C_3H_7n$, $R' = CH_3$, $X = I$), F 138°.
$C_{10}H_{16}NSI$ ($R = C_4H_9n$, $R' = CH_3$, $X = I$), F 139°.

Dérivés des N-alcoylthiopipéridones-2 (Formule I' ou II') :

$C_7H_{14}NSI$ ($R = R' = CH_3$, $X = I$), F 158–159°.
$C_8H_{16}NSI$ ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$, $X = I$), F 129–130°.
$C_9H_{18}NSI$ ($R = C_3H_7n$, $R' = CH_3$, $X = I$), F 88–89°.
$C_{16}H_{24}NSBr$ ($R = C_4H_9n$, $R' = C_6H_5CH_2$, $X = Br$), F 130–133°.

GÉOLOGIE. — *Sur la constitution géologique de la région Mandoto-Ramartina (Madagascar)*. Note (*) de M. **Jean Guigues**, transmise par M. Henri Besairie.

Le centre de Madagascar présente, entre Antsirabe et les escarpements occidentaux du Bongolava, deux formations métamorphiques plissées, séparées par une discordance, à savoir une série ancienne du système androyen précambrien et la série schisto-quartzo-calcaire paléozoïque. Des intrusions granitiques et gabbroïques les ont traversées à différentes époques.

1. Le système androyen comprend ici des formations métamorphiques à faciès Vohimena passant progressivement vers le bas à des migmatites.

([5]) H. Decker, *J. Prakt. Chem.*, 47, 1893, p. 29.

(*) Séance du 21 mai 1951.

On y sépare : Au sommet, la série du Valabetokana (Micaschistes à deux micas, quartzites à muscovite-micaschistes à biotite, quartzites-trémolitites, quartzites à magnétite). La série du Vakinankaratra forme la partie moyenne avec des gneiss à deux micas et au-dessous des gneiss à biotite, amphibole, parfois à grenat et à graphite. Enfin, à la base, des migmatites schisteuses (diadysites et surtout embréchites) recouvrent des migmatites granitoïdes (embréchite à fort pourcentage d'apport). Le front des migmatites s'abaisse lentement de la base des micaschistes aux gneiss quand on va de l'Itasy au Vakinankaratra ou vers Ramartina. Immédiatement au-dessus du front il est remarquable de constater partout la présence de l'or, soit disséminé en particules microscopiques dans la roche, soit concentré dans des veines de quartz.

2. La série schisto-quartzo-calcaire, discordante sur le socle ancien, montre un grand développement au Sud de Mandoto et dans le Bongolava. La partie supérieure, épaisse de 300 m, comprend des quartzites à traces de stratification entrecroisée avec lentilles de micaschistes, superposés à des micaschistes à muscovite ou à deux micas avec petits bancs de quartzites micacés. La partie inférieure, épaisse de 400 m débute par des cipolins dolomitiques et siliceux avec intercalations de quartzites et d'amphibolites trémolitiques et montre à la base des amphibolites à trémolite actinote et des micaschistes. Cette série a subi un double métamorphisme : régional peu intense d'abord et ensuite actions de contacts granitiques qui se traduisent par la présence de tourmaline noire, de quartz rose et cristal de roche dans les quartzites, de silicates calcomagnésiens dans les cipolins.

3. Les intrusions anciennes recoupant le système androyen sont des granites monzonitiques foliés, en feuillets ou en batholite concordants qui donnent dans les roches de bordure des faciès migmatitiques éminemment variables. Le granite d'Ambohimasina à structure porphyroclastique renferme des enclaves basiques incomplètement assimilées; son domaine coïncide avec la zone des pegmatites uranifères au Nord-Est de Mandoto. Les granites du Vavavato et du Sahapilo sont des variétés à pyroxène présentant des déformations typiques depuis le stade porphyroclastique jusqu'au stade granoblastique avec ou sans résidu. Une perthite spéciale (microcline-oligoclase) semblant liée à la déformation mécanique y est caractéristique. Les faciès syenitiques (monzonites) associés sont fréquents. Les gabbros anciens forment des filons ou des petits massifs; ils sont toujours fortement déformés et transformés en orthoamphibolites.

4. Les intrusions récentes recoupant la série schisto-quartzo-calcaire sont nombreuses. Un granite monzonitique à biotite et amphibole de type andringitréen, forme un important batholite au Sud de Ramartina; il a subi un début de recristallisation granoblastique. Les pegmatites

potassiques associés renferment de la tourmaline et de la muscovite. Il existe aussi des pegmatites sodolithiques probablement plus récentes (Anjanabonoina). Parmi les gabbros récents, non déformés mais en voie d'ouralitisation, existent les filons pegmatoïdes à fer titané de Vongoho, les pyroxénolites, webstérites et spessartites du Vakinankaratra. Les volcans de l'Ankaratra et de l'Itasy ont surgi au Néogène et ont épanché des laves jusqu'au Quaternaire ancien.

5. En ce qui concerne la tectonique, le socle ancien montre une structure en plis déversés vers le Nord dans la région de Soavina, vers l'Est ou le Nord-Est ailleurs. La série schisto-quartzo-calcaire est affectée par un plissement analogue mais moins accentué. On n'observe, sur 250 km, qu'une dizaine de plis orientés Nord-Ouest et déversés vers l'Est. Cet ensemble moule le contour des intrusions granitiques et présente une structure en amande surimposée au plissement initial, parfois visible sur les photos aériennes. Une troisième phase tectonique est décelable dans le Bongolava, surtout marquée par l'apparition de failles nombreuses jalonnées par des zones de mylonites.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur certains phénomènes d'évolution deltaïque.* Note (*) de M. **André Rivière** et Mme **Lucien Razavet**, née **Christiane Duboul**, présentée par M. Charles Jacob.

L'évolution deltaïque est parfois compliquée par la formation de bras périlittoraux dont l'orientation dépend du régime des vents et qui ont tendance à se transformer en bras mort à plus ou moins longue échéance. Cette Note examine le rôle de ces structures dans la partie Ouest du delta du Rhône.

Les observations, faites au Grau de Roustan [1] ainsi qu'en d'autres points de la côte méditerranéenne française [2], nous ont montré que certaines embouchures ont tendance, sous l'effet des actions hydrodynamiques déclenchées par les vents, à se déplacer dans la direction vers laquelle soufflent ceux-ci. Les petites embouchures peuvent ainsi subir alternativement des déplacements en sens opposés, tandis que pour les plus importantes, on observe surtout en définitive, les déplacements résultants qui, dans les régions étudiées, se font principalement d'Ouest en Est, suivant le sens des vents dominants.

Les phénomènes sont parfois très différents. Au débouché de certaines embouchures, sur les côtes basses, favorables à l'existence de rides sous-marines littorales, on voit parfois le courant s'écouler parallèlement à la

(*) Séance du 2 juillet 1951.

(1) Mme L. Razavet, née Chr. Duboul, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1238.

(2) A. Rivière, Observations inédites.

côte, endigué en quelque sorte par sa barre d'embouchure raccordée dissymétriquement à une ride littorale qui, recevant les apports fluviaux par son bord interne, tend à évoluer rapidement pour se transformer parfois en une véritable levée deltaïque isolant entre elle et l'ancien rivage un *bras périlittoral* dont le développement peut être parfois considérable (*fig.* 1). C'est visiblement de cette manière que se sont constitués le bras mort de l'Argens (doublé en 1949-1950 par un second et court bras mort aujourd'hui à peu près comblé), ainsi que le bras mort de l'Ouest du delta du Var ([2]). Les anciens bras latéraux du Vieux-Rhône d'Aigues-Mortes (Rhône de la Ville et Rhône mort de Saint-Roman) ainsi que, plus au Nord, le petit bras mort de Sylvéréal, le bras à peu près comblé qui, se détachant à l'Ouest du Grau de la Dent, s'étend par les étangs de Sainte-Anne et de Beauduc, en suivant la direction des anciens rivages, jusque dans la Laune, se sont probablement formés de cette façon. Il semble en être encore de même des diramations latérales de l'ancien Grau de Piémanson : l'aspect de la diramation de l'Ouest est typique sur certaines cartes anciennes.

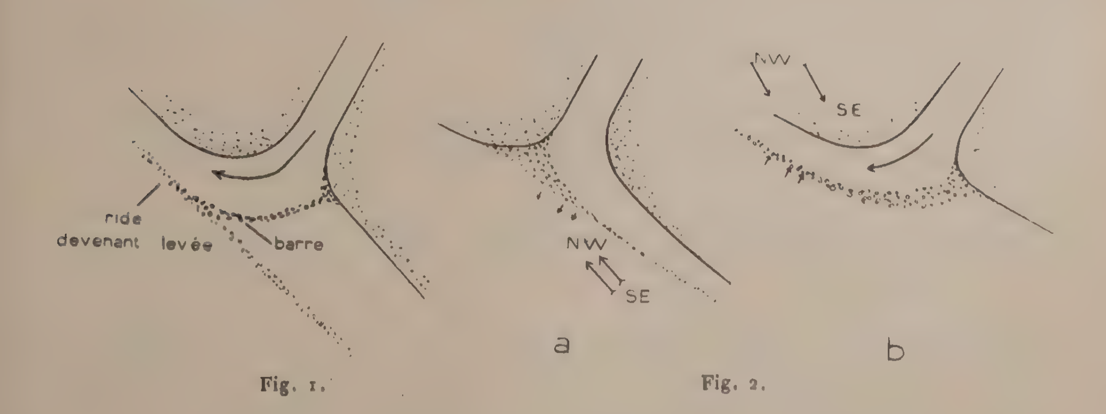


Fig. 1. Fig. 2.

Ces bras périlittoraux sont le plus généralement orientés vers le secteur Ouest, bien que des ébauches temporaires, dirigées en sens inverse, aient pu être parfois observées. Ceci s'explique facilement par le fait que les vents du Sud-Est soufflant du large (*fig.* 2 *a*) entraînent généralement une érosion intense des structures côtières, particulièrement active sur une embouchure ouverte dans cette direction, tandis que les vents du secteur opposé n'agissent que faiblement sur les embouchures orientées en sens inverse (*fig.* 2 *b*). Les phénomènes d'apport sédimentaire qui se produisent alors (ces vents soufflant surtout du continent vers la mer) ne peuvent d'ailleurs que favoriser la conservation ou même l'engraissement de la levée périlittorale, tout comme ils favorisent le développement des rides sous-marines littorales (ridains au sens de de Rouville). Lorsque

la sédimentation est suffisamment active, la levée peut s'élargir progressivement et devenir définitive.

Malgré certaines similitudes apparentes, le phénomène est assez différent, à la fois par son mécanisme propre et par sa rapidité d'évolution, de la classique et progressive avancée d'un cordon ou d'une flèche littorale en travers d'une embouchure.

Les phénomènes décrits semblent surtout affecter, tout au moins dans les régions étudiées, des embouchures d'importance moyenne ou faible. Il est facile de comprendre qu'un débit important, solide et liquide, serait assez peu favorable à ce mode d'évolution dont le simple aspect de la carte montre la fréquence au cours de l'histoire des bras relativement instables de l'Ouest du delta du Rhône, alors qu'il ne semble avoir joué qu'un rôle secondaire ou nul dans la morphologie de la partie orientale du delta, où le Grand Rhône a été beaucoup moins instable et a sans doute présenté un débit plus continuement abondant. Enfin, l'existence et l'orientation relativement uniforme de la plupart de ces anciens bras périlittoraux de la partie occidentale du delta semblent être un argument en faveur de l'existence, depuis des temps déjà très reculés, d'un régime météorologique voisin du régime actuel.

PÉTROGRAPHIE. — *Composition chimique de la lave génératrice des pépérites de Limagne.* Note de M. **Robert Michel**, présentée par M. Charles Jacob.

L'analyse chimique du verre volcanique entrant dans la constitution de deux pépérites de Limagne montre que la lave génératrice de ces roches est un trachyandésite et non un basalte.

Les pépérites, roches fréquentes dans le Stampien de la Limagne de Clermont-Ferrand, sont typiquement constituées par des fragments anguleux de verre volcanique inclus dans une gangue calcaire ou marno-calcaire, plus ou moins siliceuse. On pense actuellement que la plupart d'entre elles résultent de l'émiettement d'une lave au cours de son intrusion dans les sédiments encore plastiques des lacs oligocènes. Jusqu'ici, sans aucune preuve pétrographique, on a admis que cette lave était un basalte. Seul, A. Lacroix (¹) a suggéré, en 1900, après la découverte de néphélinites au Puy de Saint-Sandoux, qu'une partie des pépérites pourrait être rapportée « à des néphélinites plutôt qu'à des basaltes feldspathiques ». Depuis lors, cette question n'a fait l'objet d'aucune étude complémentaire.

L'étude de plusieurs gisements pépéritiques m'a permis de recueillir des échantillons assez frais pour soumettre leur partie éruptive, convenablement

(¹) *Comptes rendus*, **131**, 1900, p. 283.

séparée, à l'analyse chimique. C'est là, en effet, le seul moyen d'obtenir des éléments de détermination, en raison de la texture vitreuse de ces roches. Je donne ci-dessous les résultats de deux analyses effectuées sur les pépérites du Puy de Pilaire et du Puy de Saint-Sandoux (Puy-de-Dôme).

Dans le premier de ces gisements, les pépérites se présentent, près du centre d'émission, sous l'aspect inhabituel d'une roche compacte, sombre, semblant très homogène; l'examen au microscope permet toutefois de distinguer d'une part la gangue, peu abondante. formée de calcite finement grenue mêlée d'éléments argileux, et d'autre part les fragments de lave constitués par un verre limpide, de couleur brune légèrement bulleux; les plus gros de ces fragments ont un volume de l'ordre du centimètre cube, mais ils existent aussi en granules minuscules qui, disséminés dans la gangue, lui confèrent sa teinte sombre. Au Puy de Saint-Sandoux, les pépérites ont un faciès plus classique car le ciment, marno-calcaire, est très abondant; les fragments d'obsidienne présentent les mêmes caractères microscopiques qu'au Puy de Pilaire.

	a.	*b.*		*a.*	*b.*
SiO_2	42,77	49,53	K_2O	3,36	2,48
Al_2O_3	18,49	19,86	TiO_2	2,65	3,66
Fe_2O_3	5,36	2,45	P_2O_5	0,36	0,79
FeO	7,28	1,98	MnO	0,14	0,08
MgO	2,61	5,72	H_2O^+	1,09	0,28
CaO	8,57	8,06	H_2O^-	5,44	3,72
Na_2O	1,23	1,43	Total.......	99,35	100,03

a. Obsidienne trachy-andésitique (Pépérite du Puy de Pilaire). Analyse nouvelle : C. Rouger. Paramètres magmatiques : II.5.4.2(3) [3.1.'3.3'].

b. Obsidienne trachy-andésitique (Pépérite du Puy de Saint-Sandoux). Analyse nouvelle : C. Rouger. Paramètres magmatiques : II.(4)5.4.3 [2(3).1.1.'2].

Le calcul de la norme américaine à partir des analyses ci-dessus montre que la teneur en barylites est respectivement de 27,37 et 24,16 %. Ceci permettrait, étant donné la valeur du paramètre $r = 4$ qui place ces roches dans la famille calco-sodique (classification de A. Lacroix), de déterminer des andésites. Toutefois, ces roches sont plus potassiques que sodiques, ce qui se traduit au calcul par l'apparition d'une quantité d'orthose virtuelle relativement importante (respectivement 14,46 et 20,02 %); il s'ensuit que le rapport Orthose/Plagioclases est sensiblement plus élevé que dans des andésites typiques, ce qui rapproche nos roches des trachytes calco-alcalins.

En définitive, le calcul de la composition virtuelle permet de déterminer qu'il s'agit de verres *trachy-andésitiques* et non basaltiques ou néphélinitiques comme on l'avait cru jusqu'ici.

D'autres analyses en cours permettront de préciser si ce sont là des cas particuliers ou s'il s'agit d'un caractère général pour les pépérites de Limagne. Il est curieux, en tout cas, de constater que la lave de la pépérite de Tambot

(Annam), seule roche analogue connue hors d'Auvergne et décrite par A. Lacroix [2], est une andésite de composition assez voisine.

MÉTÉOROLOGIE. — *Évolution d'une gouttelette d'eau chargée dans un nuage ou un brouillard à température positive.* Note de M. **Robert Cochet**, présentée par M. Jean Cabannes.

Pour se rendre compte de l'efficacité du balayage électrique des brouillards, il est nécessaire de savoir ce que devient une gouttelette *électrisée* abandonnée soit dans un brouillard de grande hauteur qu'il s'agit de balayer, soit dans un nuage qu'il s'agit de précipiter. Nous avons étudié dans ce but la croissance du diamètre D de la gouttelette électrisée avec sa chute (Langmuir a étudié dans les mêmes conditions la chute d'une goutelette *neutre*).

1. *Coefficient de captation* γ *d'une gouttelette d'eau électrisée de diamètre* D. — Le coefficient de captation d'une gouttelette fortement chargée et de diamètre inférieur à $20\,\mu$ est donné par un calcul approché [1]. Ce calcul n'est plus applicable lorsque, la charge restant constante, le diamètre de la gouttelette augmente. Il faut alors tenir compte de l'écoulement fluide autour de cette gouttelette et des forces d'inertie.

L'équation générale (2) [2] qui définit le mouvement d'une particule sphérique de diamètre d, en un point M voisin d'un obstacle sphérique de diamètre D portant une charge q_0, permet d'obtenir, par une méthode analogue à celle utilisée dans le cas des cylindres [3], les trajectoires des gouttelettes de brouillard et par suite *le coefficient de captation* γ d'une gouttelette d'eau chargée.

Les trajectoires sont tracées par rapport à un système d'axes mobiles attachés à la gouttelette chargée dont la vitesse de chute donne, avec les notations déjà utilisées, la vitesse d'écoulement V'_0. Dans l'hypothèse d'un écoulement visqueux autour de la gouttelette chargée considérée comme un solide, nous avons évalué par cette méthode *le coefficient de captation* γ (*fig.* 1) pour différentes valeurs de D comprises entre 20.10^{-4} et 120.10^{-4} cm, et pour différentes valeurs de d comprises entre 5.10^{-4} et 30.10^{-4} cm avec une charge réalisable expérimentalement : $q_0 = 4.10^{-4}$ u. e. s. C. G. S.

Nous avons admis $\lambda = 1$ et, en C. G. S. $g = 980$ $\delta = 1$ et $\delta'\nu = 17.10^{-5}$.

2. *Distance* z *parcourue et temps* t *nécessaire pour que le diamètre d'une gouttelette électrisée passe de* D_0 *à* D_1 [4]. — Le coefficient de captation γ et la vitesse

(2) *Bull. Serv. Géol. Indochine*, 20, fasc. 3, 1933, p. 133.

(1) M. Pauthenier et N. Loutfoullah, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 953.

(2) M. Pauthenier et R. Cochet, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 213.

(3) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 29.

(4) Langmuir, *Gén. Elect. Res. Laborat.*, 1948.

de chute V'_0 sont fonction de D. Si nous considérons que m_1, δ et $\delta'\nu$ sont constantes pendant la croissance du diamètre de la gouttelette électrisée, la distance z admet pour expression

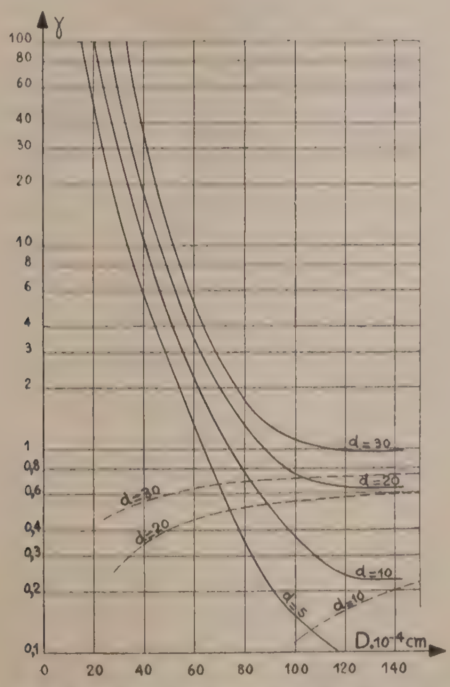
$$z = \frac{2\delta}{m^1}\int_{D_0}^{D_1}\frac{dD}{\gamma}$$

et le temps

$$t = \frac{2\delta}{m_1}\int_{D_0}^{D_1}\frac{dD}{V'_0\gamma}.$$

3. *Applications numériques.* — Soient $d = 16.10^{-4}$ cm et $m_1 = 2.10^{-6}$ g : cm³.

Supposons $D_0 = 30.10^{-4}$ cm (diamètre initial de la gouttelette chargée) et $q_0 = 4.10^{-4}$ u. e. s. C. G. S.



Coefficient de captation γ d'une gouttelette d'eau électrisée en fonction de son diamètre D pour différentes valeurs du diamètre *d* des gouttelettes de brouillard. Les courbes en traits pointillés représentent le coefficient de captation d'une gouttelette non électrisée (d'après Langmuir).

La gouttelette d'eau *chargée* doit tomber de 1,55 m (en 28 s) pour grossir de 30 à 50 μ, de 14,3 m (en 92 s) pour grossir de 50 à 80 μ et de 100 m (en 400 s) pour grossir de 80 à 140 μ, soit 520 s pour grossir de 30 à 140 μ. Au-dessus de 120 μ l'effet de la charge électrique sur la captation est négligeable et la croissance de la gouttelette est connue ([4]) et admise pour $d \ll D$.

A titre de comparaison une gouttelette d'eau *non chargée* devra tomber de 300 m en 2500 s pour grossir de 30 à 140 μ d'après Langmuir.

4. *Conclusions.* — Ces résultats montrent que les petites gouttelettes chargées grossissent très rapidement sur un court espace et que l'utilisation de gouttelettes de 30 µ de diamètre initial portant chacune une charge de 4.10^{-4} u.e.s.C.G.S. donne sensiblement les mêmes résultats que l'utilisation de gouttelettes non chargées de 120 µ de diamètre initial avec l'avantage de représenter une masse d'eau à répartir 64 fois plus petite.

On peut dire aussi que la charge minimum d'une gouttelette, pour que l'électrisation soit intéressante, doit être telle que les forces électriques agissent de façon efficace jusqu'au moment où les forces d'inertie deviennent suffisamment grandes pour que le coefficient de captation par inertie devienne important.

Le calcul montre que l'on a intérêt à avoir la charge maximum portée par la gouttelette la plus petite pouvant porter cette charge.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Inversion d'un faisceau cribro-vasculaire dans l'anthère introrse du Lis.* Note de Mlle **Madeleine Fourcroy** et Mme **Simonne Rivière**, présentée par M. Roger Heim.

On sait que pour observer le faisceau libéro-ligneux classique, dans le connectif de l'anthère introrse du Lis (*Lilium candidum*), il faut couper l'organe au-dessus du point d'insertion du filet. Au-dessous de ce point, c'est-à-dire dans le 1/3 inférieur de l'anthère, on se trouve en présence de deux faisceaux dont les positions relatives et l'orientation sont variables avec le niveau; puis, à l'extrême pointe, on observe à nouveau un faisceau unique, orienté normalement.

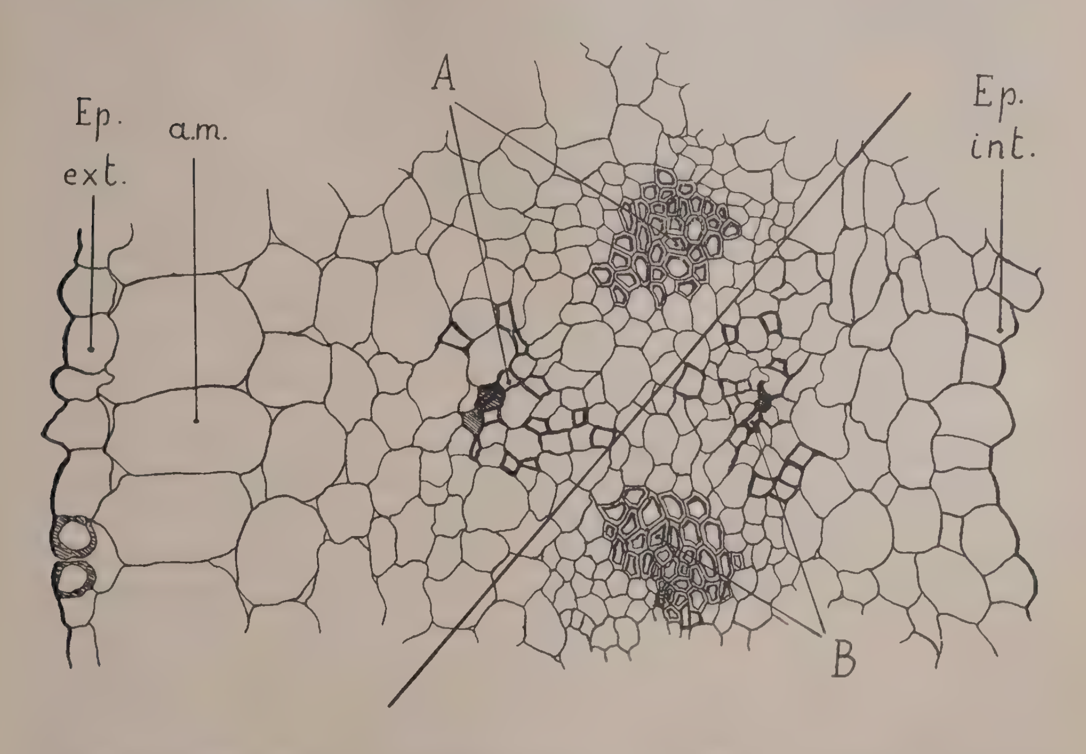
A notre connaissance personne n'a jamais proposé de justification à ces faits. Pour vérifier que le phénomène est absolument général, il suffit d'appliquer les procédés de vidage et coloration préconisés par Gabriel et F. Pellissier et d'examiner l'anthère par transparence. Sous l'insertion du filet, une boutonnière vasculaire apparaît; elle est fermée en haut comme en bas par un très court tronçon vasculaire.

Il y a quelques années, l'une de nous (M. F.) constatait que, dans le court tronçon supérieur, deux faisceaux cribro-vasculaires se tournaient le dos, leur contact étant marqué par une ligne de vaisseaux nécrosés. Elle fut dès lors convaincue qu'il était possible de procéder à une étude méthodique de la vascularisation du connectif. Cette étude vient d'être effectuée par S. Rivière [1].

Nous figurons ici un niveau situé vers le milieu de la boutonnière vasculaire. Entre deux xylèmes compacts et assez écartés, on serait tenté de décrire un phloème dont le massif affecterait la forme d'un sablier : éta-

[1] *Rev. gén. de Botan.*, 1951 (sous presse).

lement des tubes criblés à droite et à gauche; un seul, ou point d'éléments différenciés au centre. Cependant, la présence de tubes criblés nécrosés, au milieu de chaque zone d'étalement, atteste l'existence de deux pôles de différenciation, donc de deux faisceaux. L'orientation des files cellulaires ne renseigne guère sur l'interdépendance des groupes criblés et vasculaires, sauf peut-être à l'extrémité droite du phloème B. De ce fait, il est impossible d'associer deux à deux, avec certitude, les quatre faisceaux (criblés et vasculaires).



L'étude systématique de l'anthère nous a montré que les deux xylèmes s'écartent progressivement l'un de l'autre, dans une série ascendante, jusqu'à atteindre la position extrême qu'ils occupent ici. Le phloème reste longtemps en un seul faisceau externe. Puis, à la faveur du parenchyme disponible entre les deux xylèmes, une partie des tubes criblés acquiert une différenciation médiane et de plus en plus interne, pendant que l'autre partie demeure externe. Ainsi se constituent : un *faisceau* A correspondant au faisceau *normalement orienté* et un *faisceau* B qui *est inversé*. Les deux faisceaux sont inclinés de 45° sur l'axe du connectif, par suite de l'écartement des xylèmes. Nous les avons séparés par un trait continu pour en faciliter la lecture. Nous présentons en coupe transversale la portion du connectif. L'épiderme externe et l'assise mécanique (sans bandelettes lignifiées parce que l'anthère est très jeune) sont à gauche au

lieu d'être en bas, et la position normale du faisceau (tubes criblés externes par rapport aux vaisseaux) ramène ici le faisceau criblé à la gauche des vaisseaux.

A ce niveau deux faisceaux parallèles sont donc inversement orientés; celui de gauche est simplement incliné, mais celui de droite a subi sur lui-même une torsion de 180°. Il nous a paru que *semblable disposition anatomique était assez exceptionnelle* dans un organe normal.

Plus haut, les phloèmes s'écartant, les xylèmes se rapprochent, et les deux faisceaux se superposent dans l'axe du connectif, le faisceau A devient externe et en position normale, le faisceau B est interne et en position inversée. C'est alors qu'ils se tournent le dos, se touchant par les vaisseaux les plus anciens. L'étude d'ensemble permet d'ajouter qu'au-dessus de l'insertion c'est le faisceau A qui reste dans le connectif de l'anthère, alors que *le faisceau* B *s'est engagé dans le filet* où il retrouve une orientation normale.

LICHÉNOLOGIE. — *Fluorescence des Lichens en lumière de Wood.* Note de M. **Paul Ozenda**, présentée par M. Roger Heim.

L'utilisation de la fluorescence en lumière ultraviolette a été proposée comme caractère de détermination pour les Champignons, notamment par Maire et Pinoy (¹) et par Josserand et Netien (²); ces derniers auteurs ont étudié 175 espèces de Champignons charnus, tous Basidiomycètes, sauf trois Pézizes (³). En raison de la présence de nombreuses substances chimiques particulières, les Lichens doivent pouvoir, eux aussi, se prêter à la même technique, comme le montrent les premiers essais résumés ci-après. Ces examens ont été effectués avec une lampe Philips, type HPW, à vapeur de mercure et ampoule en verre de Wood à oxyde de nickel, laissant passer, outre une partie du violet, la radiation 3 660 Å dans l'ultraviolet.

Les essais ont porté sur plus de 200 espèces : échantillons d'herbier pour la plupart, exemplaires frais pour une vingtaine. Les deux tiers d'entre elles ont donné un résultat négatif; en particulier, la fluorescence semble nulle chez tous les Lichens à Cyanophycées, ainsi que chez les Usnéacées, Ramalinacées et Umbilicariacées (sauf un faible reflet blanc des régions

---

(¹) *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr, Nord,* **16**, 1925, p. 286.

(²) *Bull. Soc. Linn. Lyon,* **7**, 1938, p. 283; **8**, 1939, p. 14.

(³) Cette méthode est utilisée dans les expositions mycologiques organisées par le Laboratoire de Cryptogamie du Muséum de Paris, et aussi à Alger à l'Institut Pasteur, chez le Docteur Foley.

pruineuses); elle est peu répandue chez les Lécidéacées, Parméliacées Caloplacacées et Buelliacées. 70 espèces environ ont donné une réaction positive, très visible chez une trentaine.

Les fluorescences observées peuvent se ramener à quatre types :

1° Orangé-brique à vermillon, caractérisant les Lichens à pariétine : *Xantoria parietina* et *X. polycarpa* (totalité de la plante), *Caloplaca pyracea*, *Teloschistes chrysophtalmus* et *T. villosus* (apothécies). Cette fluorescence va de pair avec la coloration violette du thalle par la potasse : comme cette dernière réaction, elle fait défaut chez *X. parietina* var. *virescens*.

2° Orangé pâle à orangé vif ou à jaune foncé : surtout chez les *Pertusaria* (où la moitié environ des espèces réagissent) et les *Rhizocarpon* jaunes ou verts (*Rh. geographicum*, *Rh. lecanorinum*).

3° Blanc, plus ou moins lumineux : surtout moelle de nombreuses espèces, d'ailleurs sans lien systématique entre elles (des *Cladonia*, tous les *Sphaerophorus* et *Rocella*, divers *Lecanora*). Tantôt, la moelle seule se colore, tantôt aussi les sorédies, plus rarement l'écorce (*Lobaria lætevirens*).

4° Éclat nacré, de couleur variable, blanc, blanc bleuté ou vert, réaction rare, mais toujours très vive (*Parmelia centrifuga*, moelle de *Physcia cœsia*).

Le degré d'hydratation paraît être sans influence (essais sur *Rocella* à différents états), ainsi que l'âge de l'échantillon dont les parties jeunes et âgées réagissent, le plus souvent, de la même manière lorsque la structure en est identique (c'est-à-dire sauf sorédies, craquelures ou décortications dues à l'âge); toutefois, les thalles primaires et les folioles de *Cladonia* sont généralement plus lumineux que les podétions.

La durée de conservation en herbier intervient davantage. Au contraire de ce qui se passe pour les champignons charnus dont la fluorescence disparaît en quelques jours, l'atténuation est ici nulle ou très lente. La fluorescence jaune des *Pertusaria* est la plus stable : elle avait la même couleur et la même intensité chez deux exemplaires de *P. lutescens* récoltés respectivement depuis 2 jours et depuis 60 ans; de même pour des *Rhizocarpon geographicum* conservés en herbier depuis 20, 33, 54 et 79 ans. L'éclat orangé des Teloschistacées diminue lentement, mais il était encore sensible chez un *Xanthoria parietina* et un *Teloschistes chrysophtalmus* ayant 100 ans d'herbier, nul, par contre, chez un *X. polycarpa* deux fois moins ancien. La fluorescence blanche est moins persistante : chez les *Rocella* et *Sphaerophorus* elle diminue beaucoup dès les premières années et s'annule en un temps de l'ordre de 50 à 60 ans.

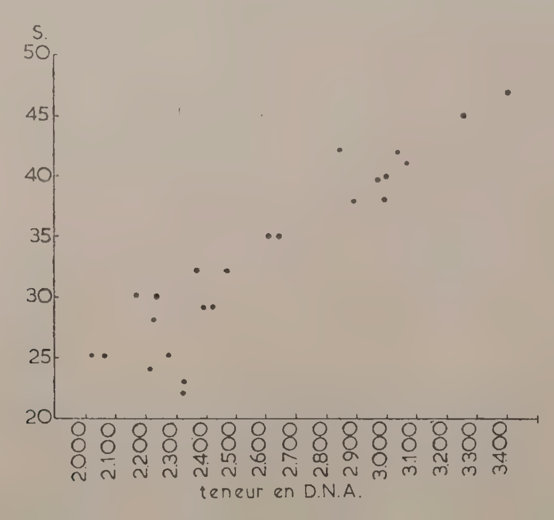
CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude quantitative de l'acide désoxyribonucléique au cours de la formation du pollen chez* Tradescantia virginiana. Note (*) de MM. **Jean Pasteels** et **Lucien Lison**, transmise par M. Robert Courrier.

Nous avons étudié quantitativement l'acide désoxyribonucléique lors de la formation du pollen chez *Tradescantia virginiana*, en pratiquant des estimations histophotométriques sur des frottis d'anthères fixées à l'alcool-formol-acétique et traitées par la réaction de Feulgen, suivant la technique que nous avons appliquée dans un certain nombre de travaux antérieurs [1], [2], [3], [4]. Nos résultats sont exprimés dans le tableau et le graphique ci-dessous :

L (*).	Type cellulaire.		n (**).	M ± sM (***).
5	Cellule mère du pollen...		25	9240 ± 162
6	Microspores		40	2268 ± 33
8,5	»		22	2228 ± 36
9,5	»		22	2240 ± 38
10,0	»		20	2270 ± 25
10,5	Microspores	intercinèse.	25	4465 ± 70
		prophase ..	20	4457 ± 91

L (*).	Type cellulaire.		n (**).	M ± sM (
11	Cellules	végétatives......	25	2184±
	»	génératrices.....	Voir	graphi
12	»	végétatives......	20	2285±
	»	génératrices.....	20	4509±
Pollen mûr	»	végétatives......	10	2161±
	»	génératrices.....	10	4448±
10	Tapetum................		20	3218±

(*) Longueur du bouton floral (mm).
(**) Nombre de noyaux mesurés.
(***) Moyenne des mesures et déviations standard de la moyenne, exprimée en unités arbitraires.



Bouton floréal de 11 mm. Noyaux germinatifs immédiatement après la première mitose pollinique. En ordonnées : surfaces des noyaux télophasiques en voie de reconstitution (unités arbitraires); en abscisses : teneurs en acide désoxyribonucléique (DNA). On observera qu'il existe une corrélation nette entre l'augmentation des teneurs et l'augmentation de taille du noyau en reconstitution.

(*) Séance du 2 juillet 1951.

(1) J. Pasteels et L. Lison, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 780.

(2) J. Pasteels et L. Lison, *Arch. de Biologie*, 61, 1950, p. 445.

(3) L. Lison et J. Pasteels, *Arch. de Biologie*, 62, 1951, p. 1.

(4) J. Pasteels et L. Lison, *Nature*, 167, 1951, p. 948.

a. A la meiose, il y a simple répartition, par parties égales entre les quatre microspores.

b. La teneur en acide désoxyribonucléique dans la microspore, double brusquement, *immédiatement avant* la prophase de sa division. Ce comportement est différent de celui que nous avons décrit ([2]), ([3]) dans d'autres objets, où nous avions vu la synthèse se faire à la télophase, soit donc au début de l'intercinèse. Ici, la synthèse se fait à la fin de l'intercinèse; elle n'est toutefois pas prophasique, mais préprophasique.

c. La cellule végétative et la cellule génératrice qui résultent de cette division reçoivent à part égale la moitié de l'acide désoxyribonucléique. Au départ, leur teneur est donc égale à celle de la microspore avant qu'elle n'ait fait sa synthèse. La teneur de la cellule végétative ne varie plus par la suite. Celle de la cellule génératrice augmente du simple au double, *immédiatement* à la télophase, au cours de la reconstitution du noyau. Cette augmentation est parallèle au gonflement du noyau, comme l'indique clairement le graphique. Au moment où cette synthèse est terminée, la concentration en acide désoxyribonucléique du noyau génératif est double de celle du noyau végétatif, car le volume des deux noyaux est identique

Nous n'avons pas pu suivre le devenir du noyau génératif pendant la germination ni étudier la mitose donnant naissance aux anthérozoïdes, à cause des difficultés de la mesure.

d. Les cellules du tapetum ont une teneur qui n'est pas en rapport simple avec celle des microsporocytes ou des microspores. Le rapport tapetum/microspore est de 1,43. Schrader et Leuchtenberger ([5]) ont également constaté que des noyaux de différents tissus chez *Tradescantia* n'ont pas la même teneur en acide désoxyribonucléique.

e. Certains de ces résultats s'harmonisent avec les conclusions que M. Ogur et al. ([6]) ont déduites du dosage chimique de l'acide désoxyribonucléique dans le pollen de *Lilium longiflorum*. Opérant sur le pollen total, ces auteurs n'ont toutefois pas pu constater la remarquable différence entre les noyaux végétatif et génératif que nous venons de décrire chez *Tradescantia* : cette différence, nous l'avons recherchée et trouvée aussi chez *Lilium croceum* et *Scilla nutans*. Enfin, nous n'avons pas observé, au cours des intercinèses, les augmentations lentes et continues qu'auraient décelées ces auteurs chez *Lilium*.

([5]) *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 35, 1949, p. 464.

([6]) M. Ogur, R. O. Erickson, G. M. Rosen, R. B. Sax et C. Holden, *Exp. Cell. Biol.*, 2, 1951, p. 73.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur un aspect phytopathologique du problème des substances racinaires toxiques.* Note de Mlle **Yvette Becker**, MM. **Jean Guillemat**, **Lucien Guyot** et **Didier Lelièvre**, présentée par M. Roger Heim.

L'incorporation au sol de débris racinaires de Phanérogames excrétrices de substances toxiques trouble l'équilibre de la microflore bactérienne et cryptogamique; l'effet sélectif réalisé peut entraîner une exaltation de l'activité pathogène de certains champignons apportés par la semence ou hébergés par la terre et aggraver les maladies dont souffrent les plantes cultivées dans leur phase de jeunesse (fonte des semis).

La présence dans le sol de substances toxiques contenues dans les racines de certaines Phanérogames et libérées dans la rhizosphère, soit par un processus d'excrétion radicellaire définie, soit par la lente décomposition des débris racinaires en profondeur, exerce un effet inhibiteur net sur la germination des graines et le développement des plantules de diverses espèces végétales croissant au voisinage immédiat des plantes excrétrices; le retentissement de ce processus biologique sur la structure floristique du tapis végétal est parfois évident sur le terrain et aboutit, en quelques cas, à la dégradation de la végétation et à la dénudation du sol (cuvettes à *Hieracium pilosella* et cuvettes à *Thymus serpyllum* dans les friches jeunes à *Origanum vulgare* et dans les pelouses âgées à *Brachypodium pinnatum*).

Certaines expérimentations récentes nous ont montré que la présence dans le sol de débris racinaires contenant des substances toxiques est susceptible d'agir sur les éléments bactériens ou fongiques et de troubler l'équilibre apparent de la microflore souterraine; l'observation suivante est particulièrement significative à ce point de vue :

Des graines de *Vicia sativa* sont semées, en boîte de Pétri, sur de la terre prélevée au contact des racines de *Brachypodium pinnatum* (espèce non toxique); un lot de ces graines (lot-témoin) est semé sur cette terre recueillie directement dans la nature et n'ayant subi aucun traitement particulier, tandis que d'autres lots de graines sont semés sur cette même terre à laquelle ont été intimement mélangées des doses progressivement croissantes de poudre de racines d'*Hieracium pilosella* (espèce toxique).

Au bout de quelques jours, l'examen de ces semis révèle les faits suivants (*voir* Tableau).

L'infection des graines se trouve réalisée par un complexe bactériofongique qui s'oppose à la germination et entraîne la pourriture de la semence; le complexe agissant est de structure surtout bactérienne dans le lot *b* et de structure surtout fongique (à prédominance nette d'éléments fusariens) dans les lots *c* et *d*.

	Hauteur moyenne des plantules (cm).	Germination (%).	Graines infectées (%).	Graines infectées portant des coussinets fusariens (%).
a. sur terre non traitée (témoin)......	10,6	92	0	0
b. sur terre contenant 5 % de poudre de racines de Piloselle..........	7,3	68	28	14
c. sur terre contenant 10 % de poudre de racines de Piloselle..........	1,1	32	46	70
d. sur terre contenant 25 % de poudre de racines de Piloselle..........	1	28	70	88

L'exaltation de l'activité phytopathogène de certains éléments bactériens ou fongiques contenus dans la terre ou apportés par la semence, en présence de poudre de racines de Piloselle et dans une mesure d'autant plus élevée que la quantité de poudre de racines incorporée au sol est plus grande, trahit un déséquilibre survenu dans la structure de la microflore des terres soumises au traitement; l'effet sélectif exercé par les débris racinaires toxiques au sein de la microflore souterraine a pour effet de freiner ou d'annihiler l'action de certains éléments et, par contre-coup, d'exalter l'action de certains autres.

Le fait que l'intervention de certaines espèces pathogènes a été, par la rupture constatée de l'équilibre cryptogamique au sein de la rhizosphère, grandement facilitée, représente un prolongement intéressant du problème des excrétions racinaires toxiques sur le plan de la phytopathologie; l'étude de certaines maladies dont souffrent les plantes cultivées dans leur phase de jeunesse (fonte de semis entre autres) ne saurait se désintéresser de ce point de vue particulier.

PÉDOLOGIE. — *Sur l'altération des granites à grains fins en Auvergne.* Note de M. **Daniel Collier**, présentée par M. Albert Demolon.

L'altération des granites à gros grains a fait l'objet d'une Note précédente [1]. Nous avons étudié par une méthode semblable le mécanisme de l'altération des granites à grains fins.

Le profil examiné se trouve situé en Combraille, près de Saint-Gervais. Il montre à la base à 2-2,50 m de profondeur, la roche massive C_1 déjà très fissurée. Au-dessus on observe un horizon C_0 caractérisé par l'élargissement et la multiplication des fissures en allant de bas en haut, isolant des blocs de plus en plus petits de façon que l'ensemble prenne progressivement l'aspect d'un tas de cailloux. Les fissures et tous les interstices sont remplis de terre

(1) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 96.

fine, dont la proportion s'accroît vers la surface, pour devenir maximum dans le sol A, encore très caillouteux, de 15 à 20 cm d'épaisseur.

La roche est un granite à grains fins à deux micas, ses feldspaths sont représentés par le microcline sodique et l'oligoclase. L'altération part de la surface des fissures : si à 2 m de profondeur la roche est à peine altérée de quelques millimètres sur le bord des fissures, à 1 m l'altération atteint toute la masse des blocs. Comme pour les granites à gros grains, l'aspect altéré est donné par la perte de l'éclat cristallin et de la cohésion des plagioclases, laquelle ne conduit pas ici à la désagrégation complète de la roche, mais seulement à une désagrégation *superficielle et progressive* à partir de la surface des blocs.

Dans les horizons A et C_0 les éléments de dimension supérieure à 2 mm sont donc constitués uniquement par des fragments de roche altérée. Dans les parties grossières de la terre fine (éléments compris entre 0,02 et 2 mm), on retrouve tous les minéraux dans le même état minéralogique que dans la roche, à cela près que les biotites sont plus décolorées. Ces dernières sont en moindre proportion dans le sol. Enfin le complexe d'altération (éléments inférieurs à 0,002 mm) passe de 5,4 à 11,6 % de la terre fine de C_0 à A.

Le tableau ci-joint indique les compositions chimiques de la roche saine C_1 avec celles de la roche altérée (fractions supérieures à 2 mm) et de la partie cristalline de la terre fine (fractions comprises entre 0,002 et 2 mm) pour les horizons A et C_0.

			C_0.			
	Notations des horizons	A.				C_1.
Profondeur des prélèvements (m)		0,000	0,16	0,60	1,00	2,50
Dimensions des particules (mm)		Sup. à 2	0,002 à 2	Sup. à 2	0,002 à 2	–
Proportion du total (%)		29,8	57,7	87,2	12,0	100
Substance sèche (%)	SiO_2	70,0	71,1	67,9	69,0	69,3
	Al_2O_3	15,6	14,4	16,0	16,2	16,3
	Fe_2O_3	2,4	3,3	2,0	2,8	2,1
	CaO	0,44	0,32	0,62	0,39	0,44
	MgO	0,87	0,42	1,2	0,83	0,87
	K_2O	4,9	4,6	4,7	4,6	4,5
	Na_2O	2,9	2,2	3,2	2,8	3,5
	TiO_2	0,6	0,7	0,5	0,6	0,6
	P_2O_5	0,44	0,22	0,15	0,17	0,17
	H_2O	2,3	2,8	2,0	2,6	2,0
Rapports moléculaires	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	7,61	8,40	7,20	7,22	7,22
	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$	77,9	57,8	90,2	65,9	88,5
	$\frac{SiO_2}{K^2O}$	22,4	24,2	22,6	23,5	24,1
	$\frac{SiO_2}{MgO + Na_2O + CaO}$	15,2	22,8	12,2	15,8	13,4

La similitude de toutes ces analyses est frappante. Cependant, la comparaison entre la roche et plus particulièrement la fraction la plus altérée du sol (0,002-2 mm) montre de légères différences positives ou négatives entre les éléments homologues, dues à des pertes inégales de chacun d'eux. L'examen des rapports moléculaires permet de classer les éléments comme suit dans l'ordre de mobilité croissante $Fe_2O_3 < K_2O$ et $SiO_2 < Al_2O_3 < CaO < Na_2O < MgO$.

Nous retrouvons un classement analogue à celui obtenu pour les granites à gros grains, qui, comme pour ceux-ci, indique la plus grande stabilité des feldspaths alcalins par rapport aux feldspath calcosodiques et aux biotites plus altérables.

Conclusion. — Les processus d'altération des minéraux de granites à grains fins sont semblables à ceux des granites à gros grains. Mais la structure fine des premiers permet aux minéraux peu altérables, quartz et feldspaths alcalins, généralement en plus forte proportion, de constituer un réseau suffisamment jointif et cohérent, pour protéger de l'eau les plagioclases et éviter la désagrégation massive de la roche, lorsque par la suite ces feldspaths parviennent à se pulvériser. Ceci explique la faible profondeur sous laquelle sont altérés ces granites à grains fins et la faible intensité de leur altération chimique.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Sur la présence d'une vessie natatoire chez certains individus d'*Euthynnus alliteratus (*Rafin.*) (*Poisson Téléostéen*). Note de MM. **Raymond Poisson** et **Émile Postel**, présentée par M. Louis Fage.

Les travaux de Kishinouye (1923) ([1]) sur les Poissons scombriformes, ont abouti à la division de ce groupe en quatre familles : *Scombridæ, Thunnidæ, Katsuwonidæ, Cybiidæ.*

De Buen et Frade (1932) ([2]), reprenant les conclusions de cet auteur, proposèrent une classification, considérée actuellement comme une base solide de travail et entérinée par les décisions des différents « Congrès du Thon » tenus en 1949 à Malaga, Tunis et Edimbourg, dans laquelle *Euthynnus alliteratus* (Rafin.) est rattaché à la famille des *Katsuwonidæ.*

L'un des caractères fondamentaux de cette famille est l'*absence de vessie natatoire.*

L'un de nous a eu l'occasion, depuis 5 ans, d'observer de nombreux exemplaires d'*Euthynnus alliteratus*, capturés en sa présence sur les côtes du Sénégal. 282, rapportés au laboratoire, ont été l'objet d'examens minutieux. Or, en janvier 1951, il a été surpris de constater la présence, dans quatre d'entre eux, d'une vessie natatoire bien conformée. Notre première

---

([1]) *Journ. of the Coll. of Agric. Imp. Univ. Tokio*, 1923.

([2]) *Com. intern. expl. scient. mer Méditerranée. Rapp. et P. V.*, VIII, Paris, mars 1932.

réaction fut de mettre en doute la détermination, mais, outre que ces individus présentaient les indices et caractères morphologiques extérieurs de l'espèce *alliteratus*, la forme des organes : foie, rate, intestin, etc., était exactement la même que chez les exemplaires sans vessie natatoire.

La vessie, adhérente au plafond de la cavité abdominale (*fig.* 2, V), en occupait environ le tiers et était bilobée dans sa région postérieure, les deux lobes étant inégaux.

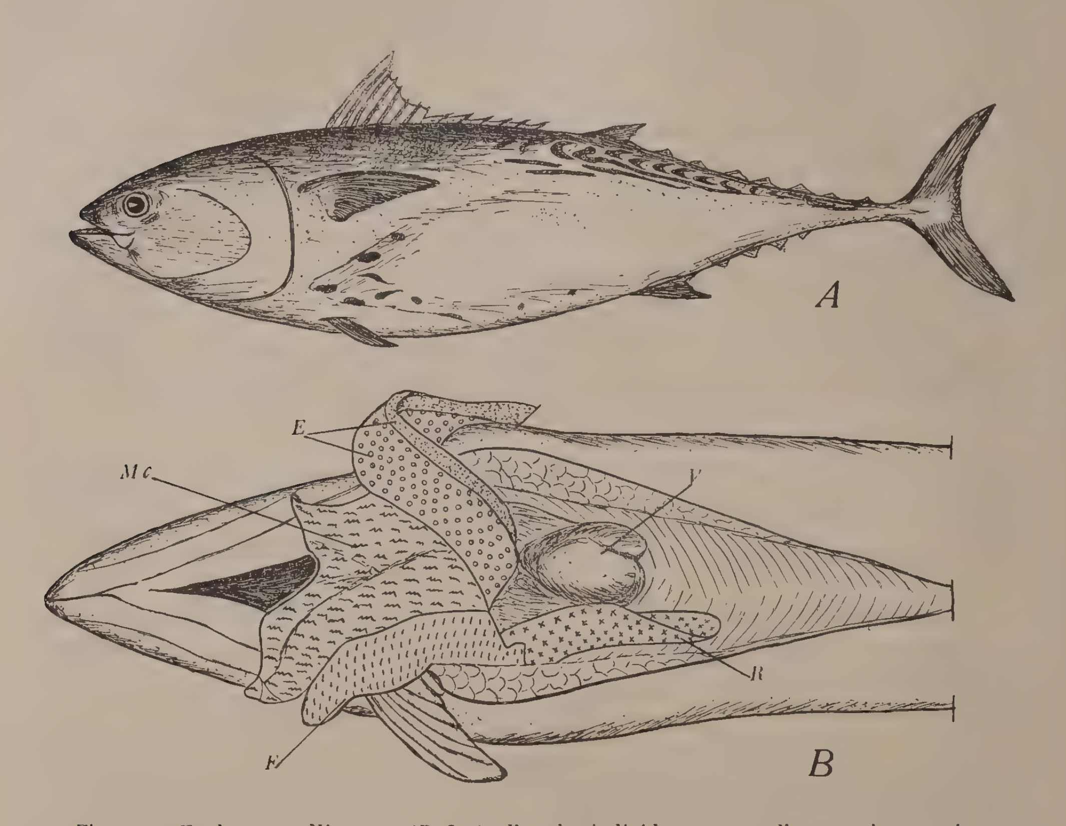


Fig. 1. — *Euthynnus alliteratus* (Rafin.) : l'un des individus pourvus d'une vessie natatoire.

Fig. 2. — Le même individu avec la cavité abdominale ouverte : E, masse stomaco-intestinale; F, foie; M. c., masse cæcale (cæcums pyloriques); R, rate; V, vessie natatoire bilobée.

Les deux schémas (*fig.* 1 et 2) (exécutés d'après des photographies), permettent, le premier (*fig.* 1) d'identifier *Euthynnus alliteratus*, le second d'apprécier le volume et de préciser l'emplacement de la vessie natatoire (*fig.* 2, V).

Conclusions. — 1° Quatre individus d'*Euthynnus alliteratus*, espèce considérée généralement comme dépourvue de vessie natatoire, ont été trouvés porteurs d'une vessie d'apparence anatomique normale.

2° Le comportement de ces *Euthynnus*, capturés ensemble, était semble-t-il identique à celui de leurs compagnons, pêchés en même temps qu'eux,

et qui ne possédaient pas de vessie natatoire. Le lot se composait de 16 individus dont la taille s'échelonnait de 75 à 85 cm.

3° L'observation faisant l'objet de cette Note, pourrait aussi être invoquée pour envisager la révision de la position systématique d'*Euthynnus alliteratus*, dont le rattachement à la famille des *Katsuwonidæ* semble maintenant quelque peu discutable; ce qui, du point de vue commercial, n'est pas sans présenter une certaine importance, comme l'un de nous se propose de l'examiner dans un prochain travail.

ANATOMIE COMPARÉE. — Casarea, *forme de passage entre les Boïdés et les Serpents Protéroglyphes*. Note de MM. **Jean Anthony** et **Jean Guibé**, présentée par M. Louis Fage.

La rareté des documents paléontologiques sur les Ophidiens a conduit les Zoologistes à en imaginer la phylogenèse d'après les traits de leurs représentants actuels. L'un des problèmes les plus obscurs, dans cette reconstitution, se rapporte à l'origine des Protéroglyphes. Suivant la conception classique, formulée pour la première fois par Boulenger (1893-1896), ils dériveraient des Colubridés Aglyphes. Mais Bogert, plus près de nous (1943), a émis l'hypothèse qu'avec les Solénoglyphes, ils descendraient d'Élapidés primitifs, inconnus pour l'instant. A vrai dire, dans l'ignorance où nous nous trouvons de la plupart des formes disparues, nous en sommes réduits à des suppositions, plus ou moins vraisemblables. Il n'en est que plus intéressant de rencontrer des dispositions anatomiques capables de suggérer comment l'état protéroglyphe a pu être obtenu. Le genre *Casarea* nous paraît fort suggestif à cet égard. Les systématiciens l'ont inclus dans la famille des Boïdés. R. Hoffstetter (1946) a montré cependant qu'il se séparait des autres Boïdés, et se rapprochait des Colubridés, par la possession d'hypapophyses aux vertèbres dorsales postérieures. Il a proposé que l'on crée pour lui, ainsi que pour le genre *Bolyeria* qui en est très voisin, la petite sous-famille des *Bolyerinés*. L'étude ostéologique de la tête des Bolyerinés n'avait pas été effectuée jusqu'ici, car ce sont des Serpents extrêmement rares, confinés à l'Ile Ronde, dans l'Archipel des Mascareignes. Nous avons pu la réaliser sur *Casarea* ces derniers temps. Elle nous a révélé des caractères de la plus grande importance.

Tout d'abord, *Casarea* rappelle les Boïdés par la présence d'un os coronoïde à la face interne de la mandibule, ainsi que par la longueur relative de son maxillaire supérieur, de son transverse, de son dentaire et de son quadratum. Mais il possède à la fois un ensemble de propriétés qui dénotent un degré d'évolution et de spécialisation nettement plus avancé que chez n'importe quel représentant de la famille. C'est en premier lieu l'allure

curieuse de son maxillaire supérieur, qui se trouve divisé en deux parties sensiblement égales, par une articulation transversale. La partie antérieure apparaît robuste, aplatie de dedans en dehors et pourvue de dents relativement puissantes. A l'opposé, la partie postérieure est grêle, aplatie de haut en bas et porte sur tout son bord inférieur une série de dents fines et courtes. En d'autres termes un contraste s'amorce entre les deux moitiés du maxillaire alors que chez les Boïdés, les dents diminuent régulièrement de longueur d'avant en arrière. Corrélativement, les postfrontaux de *Casarea* se sont raccourcis. Les préfrontaux se sont réduits en longueur et surtout en largeur; alors qu'ils viennent au contact l'un de l'autre sur la ligne médiane chez les Boïdés, ils restent ici éloignés. L'os coronoïde est manifestement en voie de disparition. Le crâne lui-même est devenu plus étroit dans son ensemble, principalement à hauteur des préfrontaux et des prootiques.

Non seulement *Casarea* s'élève de la sorte au-dessus des Boïdés, mais les propriétés qui l'en distinguent l'engagent dans la voie de la spécialisation vers le type protéroglyphe. Si l'on examine en effet les plus primitifs d'entre les Protéroglyphes, c'est-à-dire les serpents marins formant la sous-famille des *Hydrophiinés*, et tout spécialement le genre *Pelamydrus*, ce sont, encore plus prononcés, les mêmes caractères que l'on retrouve en mettant à part l'apparition de la cannelure caractéristique sur la dent venimeuse : au maxillaire supérieur, qui reste une pièce unique, l'opposition s'affirme entre les dents antérieures et les dents postérieures : la première dent s'allonge davantage et s'isole des suivantes, dont le nombre s'est abaissé, par un large diastème. Le préfrontal continue à régresser, de même que le prootique. Le coronoïde a complètement disparu. L'étroitesse générale du crâne n'a fait que s'accentuer.

Nous pensons que le stade évolutif illustré par *Casarea* nous donne ainsi une idée approximative des formes terrestres où les Hydrophiinés ont puisé leur origine. Boïdés et Bolyerinés descendent probablement d'un stock ancestral commun dont certains descendants ont pu atteindre l'état protéroglyphe. La totalité des Protéroglyphes ne proviendraient donc pas nécessairement d'Elapidés primitifs comme Bogert l'a supposé.

Nous croyons que ces Serpents doivent être au contraire d'origine polyphylétique. Les écarts de structure entre les Najinés, les Micrurinés et les Hydrophiinés ne sauraient, à notre avis, s'expliquer autrement. On a longtemps cru que les grandes divisions classiques du sous-ordre des Ophidiens représentaient des groupes naturels. On ne le soutient plus guère aujourd'hui en ce qui concerne les Opisthoglyphes qui résultent manifestement d'un assemblage de formes disparates. Et il est vraisemblable qu'une meilleure connaissance anatomique des Protéroglyphes conduira un jour à la même conclusion.

ZOOLOGIE. — *Les glandes des chélicères des Pseudoscorpions (Arachnides).* Note de M. **Max Vachon**, présentée par M. Louis Fage.

On sait depuis longtemps que des conduits évacuateurs de glandes traversent les chélicères des Pseudoscorpions et des Araignées, et viennent déboucher à l'extrémité du doigt mobile. Chez les Araignées, ces glandes sont, en général, très importantes, rarement absentes (Uloborides) ou très peu développées (Liphistiides et Mygales); elles sont uniquement venimeuses sauf de rares exceptions (Scytodes) et sont alors, en outre, séricigènes.

Chez les Pseudoscorpions, ces glandes, rarement atrophiées chez les mâles, ne sécrètent que de la soie; elles sont, comme chez les Araignées, logées dans le céphalothorax, mais leurs ouvertures, à l'extrémité du doigt mobile de la chélicère, sont groupées en une région toujours morphologiquement différenciée : la galea ou le tubercule fileur. Ce système glandulaire est plus complexe qu'on ne le supposait et des observations poursuivies sur des espèces des genres *Chelifer*, *Chernes*, *Neobisium*, nous permettent d'affirmer, qu'en plus des glandes filiaires (céphalothoraciques), il existe dans chaque doigt deux glandes distinctes, entièrement contenues dans la chélicère elle-même. La première débouche dans la dent terminant chaque doigt alors que les multiples conduits évacuateurs de la seconde traversent les organes chitineux spéciaux : *velum* et *serrulæ*, ornant la marge interne du doigt. Un travail ultérieur précisera la disposition de ces deux systèmes, leur structure et le trajet de leurs conduits évacuateurs.

La nature et le rôle des substances élaborées par ces glandes microscopiques seront difficiles à préciser. Les *serrulæ* et le *velum* des doigts des chélicères sont des organes de nettoyage des pièces buccales et du rostre : il est à présumer que les liquides, fournis par les glandes traversant ces organes, jouent un rôle dans ce nettoyage. Par contre, les sucs élaborés par l'autre système glandulaire, dont le conduit évacuateur traverse la dent terminant chaque doigt, sont, de toute évidence, inoculés directement à l'intérieur de la proie, perforée par les chélicères. Nos publications antérieures ont précisé les modalités de l'acte de nutrition chez les Pseudoscorpions : la proie est digérée à l'extérieur avant que le contenu en soit aspiré. La liquéfaction rapide, presque instantanée, des tissus de la victime est un phénomène visible, indiscuté : son explication, par contre, reste problématique. Certains auteurs pensent que le suc dissolvant la proie est élaboré par les cellules, dites elliptiques, de l'intestin moyen; avant d'être injecté, ce suc remonterait dans le pharynx, puis dans la bouche. Ce processus, possible, est difficilement contrôlable. Mais on peut penser que les glandes chélicériennes, dont nous venons de signaler

l'existence, fournissent elles-mêmes les sucs qui, directement introduits dans la proie au moment du ponctionnement de celle-ci, provoqueraient la dissolution des tissus. L'élaboration de substances, probablement diastasiques par les glandes chélicériennes est d'autant plus probable que, chez les Araignées, le venin des chélicères ne produit pas seulement les effets toxiques ou gangréneux bien connus, mais que, pour certaines espèces tout au moins [1], il contient des ferments et des diastases qui jouent un rôle dans la liquéfaction des tissus de la proie.

Or, chez les Arachnides, le système buccal, auquel participent les chélicères, les hanches des pattes antérieures et le rostre, est complexe et, de par sa structure, ne laisse passer que des liquides : la liquéfaction des tissus de la proie est, pour ces animaux, une nécessité et c'est, obligatoirement, l'acte physiologique précédant immédiatement l'absorption de la nourriture. La proie capturée, puis rendue passive, est alors chimiquement transformée ou maintenue dans un état tel que son contenu reste absorbable. Tout ceci est réalisé par action de substances qui, d'une part, inhibent ou détruisent la résistance de la proie (venins proprement dits) et d'autre part, dissocient le contenu de celle-ci ou l'empêchent de se coaguler. Ces substances, à rôles différents, seraient élaborées chez les Pseudoscorpions par des glandes différentes et par un seul système glandulaire chez les Araignées.

La fonction venimeuse doit être envisagée dans ses rapports avec l'acte même de la nutrition; elle n'est, à vrai dire, qu'un des éléments, souvent le seul connu et étudié, de ce complexe physiologique qu'est la digestion externe chez la plupart des Arachnides.

BIOLOGIE. — *Les potentialités évolutives des castes chez le* Reticulitermes *de Saintonge* (Rhinotermitidæ). Note (*) de M. **Harro Buchli**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une Note précédente [1] nous avons constaté que l'ouvrier de *Reticulitermes* possède la faculté de se transformer en néoténique fonctionnel et, par le stade intermédiaire de soldat blanc, en vrai soldat.

Des expériences récentes nous permettent de préciser les potentialités non seulement des ouvriers, mais aussi des nymphes chez le Termite de

---

(1) J. Millot, *Ordre des Araneides*, in *Traité de Zoologie*. P. P. Grassé, Masson édit., 1949, 6, p. 660.

(*) Séance du 25 juin 1951.

(1) P.-P. Grassé, Ch. Noirot, Mlle G. Clément et B. Buchli, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 892.

Saintonge (*Reticulitermes* sp.). Nos essais ont été faits selon la technique de Grassé et Noirot (1946) et de Miller (1942) avec des sociétés homogènes.

Dans des sociétés composées uniquement d'ouvriers provenant de grandes colonies naturelles du même âge, nous avons pu constater, qu'à partir du stade III (jeune ouvrier), chaque stade peut évoluer en soldat, en passant par le stade soldat blanc.

A partir du quatrième stade, chacun d'eux peut se transformer en sexué de remplacement comme nous l'avons déjà décrit. Nous avons constaté à diverses reprises que les ouvriers déjà typiques, des stades IV et V, ne deviennent des néoténiques que par un stade intermédiaire. A cause de leur caractère nymphal, nous appelons ces individus intermédiaires des *pseudonymphes*. Les pseudonymphes qui proviennent d'ouvriers du stade IV ont des fourreaux alaires plus prononcés que ceux qui proviennent du stade V, et, de même, les néoténiques. Nous avons quelquefois observé que dans les néoténiques provenant du stade V, les fourreaux alaires régressaient presque entièrement, bien que ceux de leurs pseudonymphes soient encore apparents.

Nous croyons avoir vu plusieurs fois que les ouvriers des stades III et IV peuvent exceptionnellement et tardivement se transformer en nymphes normales dans des colonies bien portantes quoique les nymphes apparaissent généralement à partir de la deuxième mue larvaire. Les pseudonymphes provenant d'ouvriers du stade IV peuvent évoluer en vraies nymphes, si l'on ajoute des sexués à la société dans laquelle elles se sont développées. Ces observations pourraient expliquer l'existence des pseudonymphes si l'on admet que les jeunes ouvriers ne sont pas encore complètement différenciés et peuvent encore changer de caste.

Les ouvriers des stades VI, VII et VIII semblent se développer en néoténiques par une seule mue. Mais, les observations suivantes nous en font douter. Dans toutes nos sociétés composées d'ouvriers des stades VI ou VII, nous avons constaté que la transformation d'ouvriers en néoténiques est précédée de l'apparition de quelques individus avec un thorax anormal. Les trois tergites sont plus larges que la normale, postérieurement moins arrondis, et possèdent une bordure translucide. Ces individus disparaissent au fur et à mesure de la formation des néoténiques.

Il nous semble que même les ouvriers adultes passent par un stade de pseudonymphes sans fourreaux alaires pour devenir néoténiques. Les néoténiques provenant d'ouvriers des stades VI, VII et VIII sont sans exception aptères.

Leur développement demande des temps très variables. Nous avons eu des sociétés d'ouvriers où le premier néoténique apparaissait trois semaines après la mise en élevage et d'autres, en *mauvaises conditions*, qui n'avaient pas encore formé de sexués après 18 mois.

Dans des sociétés homogènes de nymphes, nous avons constaté que les premières petites nymphes du stade III et des stades suivants ne peuvent se transformer en néoténiques par une seule mue. Les nymphes des stades III, IV, V ou VI, mises en sociétés homogènes, commencent, en grande partie, à régresser, d'abord en comportement et aussi morphologiquement, par les mues, vers la lignée des ouvriers. Elles deviennent ensuite des *pseudergates* (²) dans le sens employé par Grassé et Noirot pour le *Calotermes flavicollis*.

Des pseudergates qui se trouvent au stade VI et peut-être aussi d'autres, *peuvent* ensuite se transformer en soldats blancs et en *soldats*. Les soldats provenant de pseudergates ou nymphes régressées ne se distinguent des soldats provenant d'ouvriers que par la grandeur et la forme du mesonotum et du metanotum. Ces deux plaques possèdent des fourreaux alaires plus ou moins prononcés, selon le stade de régression de la nymphe dont ils proviennent. Nous avons même trouvé un soldat provenant d'un pseudergate dans une grande colonie de la Rochelle.

Les nymphes qui ne régressent pas dans les colonies homogènes poursuivent une évolution normale jusqu'au stade VI, pour devenir ensuite, par un stade intermédiaire à ébauches alaires réduites, des néoténiques brachyptères.

Dans toutes nos expériences, nous n'avons jamais obtenu de néoténiques aptères provenant de nymphes. Celles-ci ne semblent pouvoir se transformer en sexués de remplacement, qu'aux avant-dernier et dernier stades nymphaux (³).

Les sexués de la troisième forme, selon Snyder, ou néoténiques aptères, proviennent uniquement d'ouvriers de stades supérieurs, et les néoténiques brachyptères ou sexués de deuxième forme peuvent provenir de nymphes des derniers stades et *exceptionnellement* de jeunes ouvriers.

Nos sociétés homogènes, soit d'ouvriers, soit de nymphes, nous ont donc montré que, dans les deux castes, toutes les potentialités nécessaires pour reconstituer une colonie en équilibre sont présentes. Les nymphes peuvent régresser en pseudergates, les nymphes et les ouvriers se transformer en soldats et en néoténiques. Par conséquent, chaque fraction d'une colonie, quelle que soit sa composition, peut se reconstituer en une colonie entière.

Ainsi apparaît la ressemblance des potentialités évolutives des nymphes du *Reticulitermes* avec celles des larves et nymphes du *Calotermes flavicollis*, étudié par P.-P. Grassé et Charles Noirot, des ouvriers et nymphes du *Prorhinotermes simplex* étudié par E. Morton Miller (1942).

(²) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 219.

(³) Des néoténiques à longs fourreaux alaires provenant du dernier stade nymphal ont été signalés par Grassi, Snyder et P.-P. Grassé.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Croissance régénératrice au cours des cinq âges de la phase larvaire chez le Phasme* (Carausius morosus *Br.*). Note (*) de M. **André Voy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les trois périodes du cycle de l'intermue se retrouvent au cours des cinq âges constituant la « phase larvaire » du Phasme. La valeur maxima de la régénération initiale y est sensiblement constante. La croissance régénératrice se fait uniquement pendant la première période du cycle, suivant immédiatement l'exuviation.

Le développement post-embryonnaire du Phasme (*Carausius morosus* Br.) comporte deux phases ([1]) : la *phase larvaire* s'étalant sur les cinq premiers âges et la *phase pré-imaginale*. Comme pour les deux derniers âges de la *phase larvaire* ([2]), les amputations ont été pratiquées systématiquement chaque jour des 1er (M 1-M 2), 2e (M 2-M 3), et 3e (M 3-M 4) âges. L'étude du pouvoir régénérateur a permis de retrouver les trois périodes successives de l'intermue.

La valeur maxima du pouvoir regénérateur (régénération initiale) a été déterminée sur des individus amputés les premiers jours de la première période. Les articles régénérés montrent une réduction maxima pour le fémur, le tibia, et l'article indivis (3e et 4e soudés) du tarse tétramère. La valeur maxima du pouvoir régénérateur, sensiblement constante pour chaque article au cours des trois premiers âges et comparable à celle des 4e et 5e âges, est donc constante pour toute la phase larvaire.

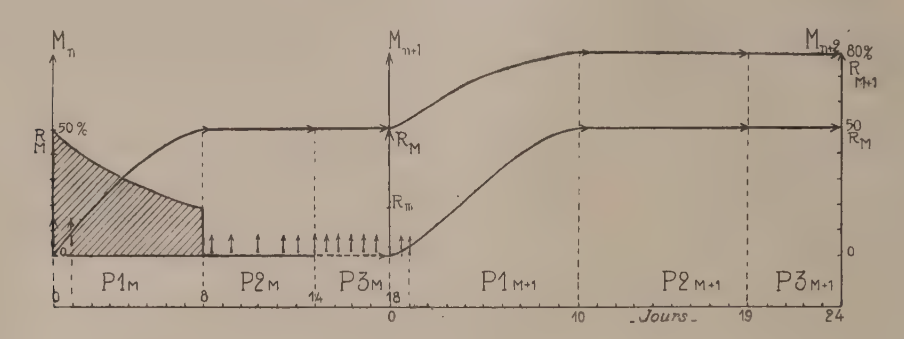
2° *Période de croissance des régénérats* (P 1). — Les expériences ont porté sur une quarantaine d'individus pris initialement dans les 1er, 2e et 3e âges larvaires. Dans les trois cas, la patte antérieure droite a été amputée chaque jour dès les 1re, 2e et 3e périodes (P 1 M, P 2 M, P 3 M); la patte gauche de la même paire, les premiers jours seulement de la première période de l'âge suivant [P1(M + 1)], c'est-à-dire des 2e, 3e, 4e âges. La durée des expériences s'étalait ainsi sur deux intermues, avec un décalage de 3, 2, 1 périodes séparées par une exuviation. Les trois séries de cas possibles sont schématisées par les fractions : P 1(M)/P 1(M + 1), P 2(M)/P 1(M + 1), P 3(M)/P1(M + 1). Les longueurs respectives des articles des deux pattes ont été ensuite comparées à celles de la patte normale type. Dans les conditions de l'expérience, la durée moyenne de la première intermue a été de 17 à 18 jours, celle de la deuxième de 23 à 24; la deuxième amputation a donc provoqué un allongement sensible de la deuxième intermue.

(*) Séance du 25 juin 1951.

([1]) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 351.

([2]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 894.

Premier cas : P 1(M)/P 1(M + 1). — Les deux amputations sont séparées par une intermue complète représentée par ses trois périodes [P 1(M) + P 2(M) + P 3(M)]. La différence de longueur entre les articles correspondants des deux pattes régénérées représente la croissance du régénérat (formé au cours de la première intermue) pendant la deuxième intermue, elle est d'environ 30 % (régénération initiale 50 %).



Régénération maxima au bout d'une, deux intermues. *Mn*, *Mn* + 1, *Mn* + 2, mues d'ordre 0, 1, 2. R_M, régénération maxima; *Rm*, régénération minima. R_{M+1}, croissance régénératrice après deux intermues. *P1m*, *P2m*, *P3m*; *P1m* + 1, *P2m* + 1, *P3m* + 1, périodes successives pendant la première et la deuxième intermues. La zone hachurée indique la période de régénération (*P1*), le trait plein, la zone de cicatrisation (*P2*); le trait interrompu la période d'inaptitude (*P3*); les flèches, les périodes où ont été pratiquées les amputations correspondant à la courbe figurant la croissance régénératrice maxima.

Deuxième et troisième cas : P 2(M)/P 1(M + 1); P 3(M)/P 1(M + 1). — L'intervalle séparant les deux amputations est d'une part P 2(M) + P 3(M), d'autre part P 3(M). Les longueurs des articles homologues des deux pattes régénérées fournissent des nombres comparables.

La régénération n'est donc possible que si les trois périodes sont représentées au moins une fois, quel que soit leur ordre, exemple :

$$P\,1(M) + P\,2(M) + P\,3(M), \quad P\,2(M) + P\,3(M) + P\,1(M + 1);$$
$$P\,3(M) + P\,1(M + 1) + P\,2(M + 1), \quad \ldots;$$

et la croissance régénératrice ne se fait qu'au cours de la première période du cycle de l'intermue.

Articles.	Ha.	Tr.	Fm.	Tb.	Ta 1.	Ta 2.	Ta 3, Ta 4 soudés.	Ta 5.
1er âge : Régénér. init. max. (%).	65	75	36	29	50	44	20	58
2e âge : » » » .	66	77	35	34	51	41	22	57
3e âge : » » » .	64	75	34	33	49	44	22	59
(A 1+A 2), (A 2+A 3), (A 3+A 4) crois. régénér. max. (%).....	93	90	68	68	83	80	35	80
(A 2—A 1), (A 3—A 2), (A 4—A 3) crois. max. 2e intermue (%)..	27	15	32	33	37	37	17	38

Régénération maxima au cours des trois premiers âges larvaires.
Régénération maxima au bout de deux âges (A1 + A2), (A2 + A3), (A3 + A4).
Régénération maxima au cours de la deuxième intermue (A2 — A1), (A3 — A2), (A4 — A3). Base de référence : patte symétrique normale. Ha, hanche, Tr, trochanter; Em, fémur; Tb, tibia; Ta1. Ta2, Ta3, Ta4, Ta5, 1er à 5e articles du tarse.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La spartéine, antagoniste de l'ésérine. Comparaison avec la procaïne.* Note (*) de M. **René Hazard**, Mlles **Élisabeth Corteggiani** et **Annick Cornec**, présentée par M. Léon Binet.

Nous avons montré [1] que la procaïne s'oppose à l'action inotrope et chronotrope négative que l'ésérine exerce sur le cœur; elle supprime, en outre, pendant un temps assez court, l'action dépressive de l'acétylcholine sur le cœur (mais non sur la pression artérielle), tandis qu'elle laisse à peu près inchangé l'effet de sensibilisation à l'acétylcholine sur le cœur et la pression artérielle produit par l'ésérine; enfin, elle fait disparaître chez le Chien les contractions de la fibre striée provoquée par l'ésérine.

Quel est le comportement de la spartéine, qui se range auprès de la procaïne parmi les inhibiteurs ganglionnaires antinicotiniques et curarisants ?

L'expérimentation a été effectuée chez le Chien chloralosé soumis à la respiration artificielle et vagotomisé. On enregistre en même temps que la pression artérielle les contractions du cœur *in situ*. Le salicylate d'ésérine est injecté lentement dans la saphène, à des doses de 100 à 200 μg [2], suivant la sensibilité de l'animal. Après quelques minutes, on observe tout particulièrement sur l'oreillette une diminution progressive de l'amplitude des contractions suivie d'un ralentissement du rythme cardiaque. Cette action dure en moyenne une trentaine de minutes, mais si au moment où l'ésérine exerce son plein effet, c'est-à-dire environ 5 mn après l'injection de cet alcaloïde, on pratique une injection de 0,005 g de sulfate de spartéine, les contractions cardiaques reprennent presque immédiatement un rythme et une amplitude au moins égaux à la normale. Donc la spartéine, comme la procaïne, combat l'inhibition ésérinique. Le tétraéthylammonium, autre paralysant synaptique, supprime lui aussi, d'après C. Heymans [3], l'action nicotinique ganglionnaire de l'ésérine.

Les contractions musculaires provoquées par l'ésérine qui, sur le tracé, s'inscrivent comme des secousses brusques imprimées au cœur, disparaissent sous l'influence de la spartéine.

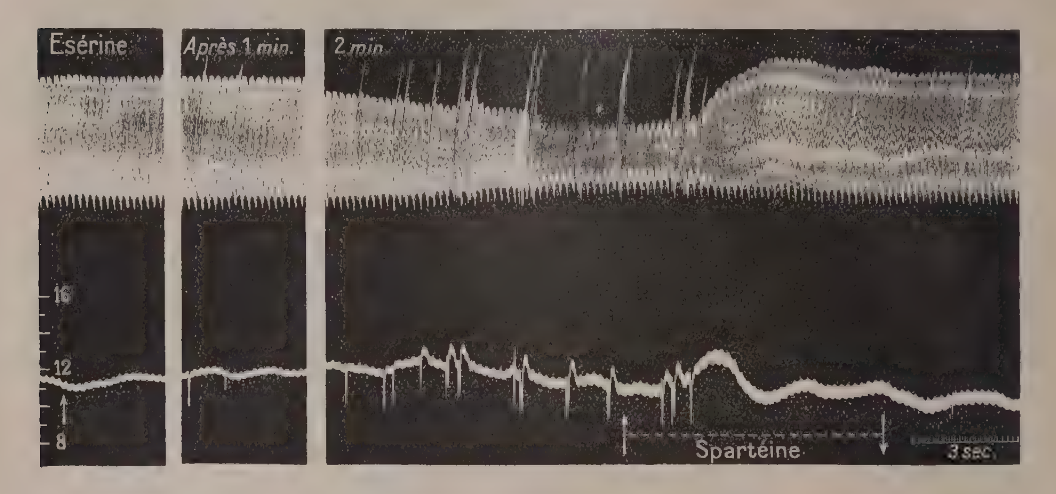
(*) Séance du 2 juillet 1951.

(1) R. Hazard, E. Cortegianni et J. Cheymol, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 627.

(2) Tous les produits sont injectés par la voie intraveineuse et leurs doses rapportées au kilogramme d'animal.

(3) *Exposés annuels de Biochimie médicale*, 12e série, Masson, 1930, p. 49.

La spartéine, comme la procaïne aussi, supprime, mais d'une manière assez durable cette fois, l'action de l'acétylcholine sur le cœur en respec-



Chien ♂; 12 kg, chloralosé; respiration artificielle; vagotomie double. Tracé supérieur : enregistrement des mouvements de l'auricule cardiaque. Tracé inférieur : pression artérielle; échelle de pression en cm de Hg, En bas, à droite, temps en 3 secondes.

A (↑) 16 h. 18 injection intraveineuse de 150 μg de salicylate d'ésérine.

A (↓) 16 h. 25 injection intraveineuse de 0,005 g. de sulfate de spartéine.

(Tracé réduit de moitié.)

tant son action hypotensive. Mais une différence la sépare de la procaïne en ce qui concerne la sensibilisation à l'acétylcholine par l'ésérine. La spartéine la respecte sur la pression artérielle, mais la diminue sur le cœur.

On saisit donc ici entre la spartéine et la procaine, en ce qui concerne leur comportement à l'égard des poisons du système nerveux autonome, de nouveaux points de rapprochement dans l'ensemble, avec quelques différences secondaires.

PHARMACODYNAMIE. — *Concentration thermodynamique narcotisante des alcools aliphatiques dans l'eau des tissus des Poissons.* Note de MM. **Bernard A. Lindenberg** et **Claude Gary-Bobo**, présentée par M. Léon Binet.

Les variations d'activité thermodynamique-seuil de la narcose, constatées chez des Téléostéens d'eau douce et de mer, ne sont pas fonction de la longueur de la chaîne aliphatique des narcotiques, mais dépendent de certaines particularités touchant le mécanisme d'action pharmacodynamique, communes à plusieurs alcools même non homologues.

Badger ([1]), après Ferguson ([2]), avait formulé la règle suivant laquelle

([1]) *Nature* (Londres), 158, 1946, p. 585.
([2]) *Proc. Roy. Soc.*, B, 197, 1939, p. 387.

l'activité thermodynamique nécessaire pour provoquer la narcose augmentait régulièrement avec l'allongement de la chaîne carbonée des narcotiques indifférents.

Or « si le principe d'égale activité thermodynamique, pour un égal degré de narcose, a quelque validité générale, il doit être particulièrement manifeste dans une série homologue de composés, pour lesquels on est en droit de s'attendre à un même mécanisme d'action narcotique » ([3]).

Pour obtenir le seuil de la narcose, le poisson est placé dans une solution du narcotique dans l'eau ordinaire (Goujon) ou marine (Blennie), de concentration au moins double de celle que l'on atteint, chez l'animal narcotisé. Dans ces conditions, le temps mis pour narcotiser l'animal dépasse rarement, à 15°, 30 mn pour les alcools étudiés, et les concentrations-seuil pour différents individus oscillent dans des limites assez étroites (± 12,5 %). La condition d'une *narcose rapide* est essentielle dans le cas des alcools supérieurs, quand les quantités absolues de narcotique pénétrant dans l'organisme sont faibles.

Gobio fluviatilis (Goujon), Δ cryoscopique tissulaire = — 0°,56.

	m (corrigé).	N.10³.	γ.	*r*.	*a*.10³.
Méthanol	0,25	4,5	1,51	1,02	6,9
Éthanol	0,10	1,8	3,69	1,04	6,9
Propanol norm	0,026	0,47	14,4	1,06	7,15
Butanol norm	0,0105	0,19	52,9	1,08	10,8
Isobutanol	0,012	0,215	43,2	1,08	10,0
Butanol sec	0,015	0,27	25,1	1,08	7,3
Butanol tert	0,054	0,97	11,8	1,08	12,4
Pentanol norm	0,0023	0,0415	214,0	1,10	9,75
Pentanol tert	0,014	0,25	35,1	1,10	9,6
Hexanol norm	0,00055	0,01	903,0	1,12	10,4

Blennius pholis (Blennie marine), Δ cryoscopique tissulaire = — 0°,90.

Méthanol	0,40	7,15	1,51	1,03	11,1
Éthanol	0,165	2,95	3,69	1,065	11,5
Propanol	0,045	0,81	14,4	1,09	12,7
Isopropanol	0,11	1,98	7,7	1,09	16,6
Butanol norm	0,012	0,215	52,9	1,13	12,85
Butanol sec	0,021	0,38	43,2	1,13	10,8
Butanol tert	0,07	1,26	11,8	1,13	16,8

m, nombre de molécules-grammes d'alcool par 1000 g d'eau du poisson narcotisé;
N, fraction molaire (d'alcool) correspondante;
γ, coefficient d'activité thermodynamique du narcotique dans l'eau ([4]);
r, facteur de relargage salin dans l'eau tissulaire;
a, activité thermodynamique calculée, correspondant au seuil de la narcose.

([3]) F. Brink et J. M. Posternak, *J. cell. comp. Physiol.*, 32, 1948, p. 211.
([4]) J. A. V. Butler, C. N. Ramchadani et D. W. Thomson, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 280.

Les résultats d'expériences ont été calculés en rapportant les quantités de narcotique trouvées dans l'organisme narcotisé à l'eau des tissus. La *concentration approchée* ainsi obtenue est valable pour les alcools miscibles à l'eau, mais doit être corrigée dans le cas des alcools moins hydrosolubles, du fait de leur solubilisation dans les constituants tissulaires non aqueux. La grandeur de cette correction est de 2,5 % pour le butanol secondaire (concentration approchée divisée par 1,025), de 3,5 % pour l'isobutanol, de 4 % pour le butanol normal, de 5,5 % pour le pentanol tertiaire, de 15,5 % pour le pentanol normal et de 47,5 % pour l'hexanol normal.

On voit à l'examen de ces résultats que les concentrations narcotisantes ne sont pas les mêmes chez les deux Téléostéens; il est peu probable que cette divergence tienne aux conditions de vie différentes du Goujon dulcicole et de la Blennie marine (car des différences du même ordre se retrouvent entre des Téléostéens d'eau douce); d'autre part, l'effet déshydratant de la concentration osmotique extérieure ne paraît pas plus opérant chez les poissons sténohalins que chez la Blennie euryhaline, le phénomène toxique de narcose provoquant souvent par lui-même une certaine déshydratation tissulaire.

Chez le Goujon, les trois premiers alcools primaires et le butanol secondaire déterminent le seuil de narcose à la même activité thermodynamique. L'activité-seuil est 1,5 fois plus grande pour les deux butanols primaires, les pentanols normal et tertiaire, et l'hexanol normal.

Chez la Blennie, un premier groupe comprend encore les alcools méthylique, éthylique et butylique secondaire; mais le propanol normal rejoint ici le butanol primaire, dont la concentration thermodynamique narcotisante est de 15 % plus élevée.

Chez les deux espèces, le triméthylcarbinol forme, avec l'isopropanol, un troisième groupe d'alcools à action narcotique encore moins prononcée.

Or, cette catégorisation quantitative correspond à des différences de comportement des poissons traités par les alcools. Ce sont précisément les trois premiers alcools primaires chez le Goujon, les deux premiers chez la Blennie, qui déterminent des manifestations d'ivresse et d'excitation violente, dégénérant finalement en une crise, sorte de *delirium tremens*, annonciatrice de l'insensibilisation de l'animal.

Il apparaît ainsi qu'aussi longtemps que le mode d'action pharmacodynamique reste apparemment le même, l'activité thermodynamique-seuil demeure invariable.

A 15 h 55 mn l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 20 mn.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1951.

Institut royal des sciences naturelles de Belgique. *Mémoires*. Deuxième série. Fasc. 33. *Résultats scientifiques des croisières du navire-école belge « Mercator »*. Vol. IV. Extrait. Part II. *Méduses*, par Gilbert Ranson. Bruxelles, 1949; 1 fasc. 33,5 cm.

Bulletin de l'Institut océanographique. N° 983. *Observations morphologiques, biologiques, biogéographiques, géologiques et systématiques sur une espèce d'huître de Madagascar et d'Afrique du sud :* « Gryphæa margaritacea (Lmk) », par Gilbert Ranson, Monaco, 1951; 1 fasc. 25 cm.

Écologie et répartition géographique des ostréidés vivants, par Gilbert Ranson. Extrait de la *Revue scientifique*, n° 3296, 1948; 1 fasc. 31,5 cm.

Savoir en histoire naturelle. Vol. XXII. *Les huîtres. Biologie. Culture*, par Gilbert Ranson. Paris, Paul Lechevalier, 1951; 1 vol, 15 cm.

Géonémie, écologie et répartition géographique des coraux constructeurs de récifs. Coraux et climats, par Gilbert Ranson; 1 feuillet 25 cm.

Académie royale de Belgique. *Bulletin de la Classe des sciences*. Cinquième série. T. XXXVI, 1950. Extrait *De Gauss à Cartan*, par Fernand Simonart. Bruxelles, Palais des Académies, 1950; 1 fasc. 25 cm.

Union géodésique et géophysique internationale. Association de météorologie. Réunion de Bruxelles (20 août-1er septembre 1951) 1 fasc. 24,5 cm.

Union internationale des sciences biologiques. Série C. N° 2. *Catalogue des échantillons types des collections de paléontologie* du Muséum national d'histoire naturelle de Paris. *Mammifères* (*Multituberculis, Marsupiaux, Primates, Tillodontes, Carnivores et Condylarthrés*), par Raymonde Cintract. N° 3. *Catalogue systématique des types de trochilidés du Muséum national d'histoire naturelle de Paris*, par Christian Jouanin. N° 9. *Les bases écologiques de la régénération de la végétation des zones arides*. Paris, Secrétariat général de l'U. I. S. B., 1951; 3 fasc. 24 cm (présenté par M. R. Heim).

Elementi di Biochimica (*Chimica, Fisiologica e Patologica*), par Pietro Rondoni. Sesta edizione. Torino, Unione tipografico-editrice Torinese, 1951; 2 vol. 25,5 cm.

Manuels Ouest-africains. Vol. I. *La forêt dense. Introduction à l'étude botanique de la région forestière d'Afrique occidentale*, par Raymond Schnell. Paris, Paul Lechevalier, 1950; 1 vol. 25 cm (présenté par M. A. Chevalier).

Les huîtres des « bancs naturels » sont seules susceptibles d'assurer la pérennité de l'espèce, par Gilbert Ranson, in *Basteria*. Vol. XV, nos 1 et 2, 1951; 1 fasc. 23 cm.

La cybernétique. Théorie du signal et de l'information, par Julien Loeb, Robert Fortet, M. D. Indjoudjian, André Blanc-Lapierre, P. Aigrain, J. Oswald, Denis Gabor, Jean Ville, Pierre Chavasse, Serge Colombo, Yvon Delbord, Jean Icole, Pierre Marcou, Édouard

Picault. *Réunions d'études et de mises au point*, tenues en avril-mai 1950, sous la présidence de Louis de Broglie. Paris, Éditions de la Revue d'optique théorique et instrumentale, 1951; 1 vol. 22 cm.

Techniques d'Outre-Mer. Revue bimestrielle. Nouvelle série. N° 1. Janvier-Février 1951. Paris, 1951; 1 fasc. 24 cm.

Éléments de physique moderne théorique, par Georges Guinier. Préface de Louis de Broglie. III. Statistiques quantiques in *Bibliothèque de la Science moderne*, Paris, Bordas, 1951; 1 vol. 25 cm.

Le laboratoire national de radioélectricité, par Robert Bureau. Extrait de la *Revue des P. T. T. de France*, n° 1, 1951. Paris, Imprimerie nationale; 1 fasc. 27 cm.

Malaysian plant. Collectors and Collections being a cyclopaedia of botanical exploration in Malaysia and a guide to the concerned literature up to the year 1950, by M. J. van Steenis-Kruseman. *Flora malesiana.* Series I. *Spermatophyta.* Vol. I. Djakarta, Noordhoff-Kolff N. V., 1950; 1 vol. 25,5 cm.

Union internationale pour la protection de la nature. *État de la protection de la nature dans le monde en* 1950. Bruxelles, 1951; 1 vol. 22,5 cm (présenté par M. R. Heim).

Organisme et Sexualité, par Maurice Caullery, in *Encyclopédie scientifique.* Deuxième édition. Paris, G. Doin, 1951, 1 vol. 21 cm.

Chimie physique. I. *Thermodynamique chimique. Équilibres gazeux*, par Guy Emschwiller. Paris, Presses universitaires de France, 1951; 1 vol. 19 cm (présenté par M. Louis Hackspill).

British spiders, by G. H. Locket and A. F. Millidge. Vol. I. London, Ray Society, 1951; 1 vol. 22 cm.

International Union of geodesy and geophysics. *Ninth general Assembly*, Brussels, 21 st August-1 st september 1951. General Secretary's report for the period 1948-1950; 1 fasc. 24,5 cm.

Ministère de la France d'Outre-Mer. *Recherches géologiques et minières aux îles Saint-Pierre et Miquelon*, par Edgar Aubert de la Rüe. Paris, Office de la recherche scientifique Outre-Mer et Librairie Larose, 1951; 1 fasc. 27 cm.

L'évolution biologique. Les faits. Les incertitudes, par Lucien Cuénot, avec la collaboration de Andrée Tétry. Paris, Masson et Cie, 1951; 1 vol. 25 cm.

Traité de zoologie. Anatomie. Systématique. Biologie publié sous la direction de Pierre-Paul Grassé. T. X. Fasc. 1 et 2. *Insectes supérieurs et Hémiptéroïdes*, par A. Badonnel, Lucien Berland, F. Bernard, J. Bourgogne, R. Despax, Pierre-Paul Grassé, René Jeannel, G. Le Masne, P. Pesson, R. Poisson, E. Séguy. Paris, Masson et Cie, 1951; 2 vol. 25 cm.

(*à suivre*).